

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-101642

(43)Date of publication of application : 02.04.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-260191

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.2002

(72)Inventor : SATO KENICHIRO

(54) RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition which is suitably used in a super-microlithography process and other photofabrication processes such as manufacture of VLSIs and high capacity microchips and whose surface roughness in etching is reduced, and further a resist composition which has superior characteristics of sensitivity, resolving power, a profile, a pattern fall, a side lobe margin, roughness and fineness dependency, etc.

SOLUTION: The resist composition contains (A) a resin which has a partial structure having a hydroxyl group replaced with a hydrocarbon group, has 120 to 180° C glass transition temperature, is decomposed by an acid and has its dissolution rate in an alkaline developing solution increased, (B) a compound which generates an acid by irradiation with an active ray or radiation, and (C) a solvent.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

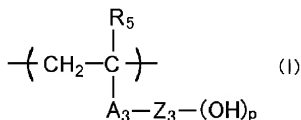
[Claim 1]

(A). It has the substructure which a hydroxyl group replaced by an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group, and glass transition temperature is 120 °C – 180 °C. A compound which generates acid by the exposure of resin in which it decomposes by operation of acid and a dissolution rate to an alkali developing solution increases, (B) active light, or radiation, and a resist composition containing the (C) solvent.

[Claim 2]

The resist composition according to claim 1 in which resin (A) is characterized by a hydroxyl group containing a repeating unit expressed with following general formula (I) which has the substructure replaced by an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group.

[Formula 1]



In general formula (I), R₅ expresses a hydrogen atom or a methyl group.

A₃ expresses a single bond or a divalent connecting group.

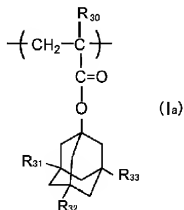
Z₃ expresses an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group of p+1 value.

p expresses an integer of 1–3.

[Claim 3]

The resist composition according to claim 2 which a substructure which a hydroxyl group replaced by an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group is hydroxy adamantane structure, and is characterized by resin (A) containing a repeating unit expressed with a following general formula (Ia).

[Formula 2]



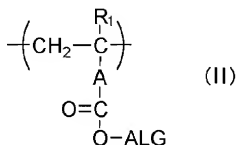
R_{30} expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (Ia).

$R_{31} - R_{33}$ express a hydrogen atom, a hydroxyl group, or an alkyl group independently respectively, however at least one expresses a hydroxyl group.

[Claim 4]

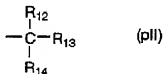
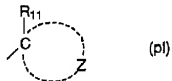
The resist composition according to any one of claims 1 to 3, wherein resin (A) contains a repeating unit expressed with following general formula (II).

[Formula 3]



In general formula (II), R_1 expresses a hydrogen atom or a methyl group, A expresses a single bond or a connecting group, and ALG expresses either a following general formula (pI) or (pII).

[Formula 4]



R_{11} expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.

$R_{12} - R_{14}$ express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively. However, at least one of $R_{12} - R_{14}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group.

[Claim 5]

The resist composition according to any one of claims 1 to 4, wherein resin (A) contains a repeating unit expressed with following general formula (III).

[Formula 5]

In formula (III),

R₂ expresses a hydrogen atom or an alkyl group.

R₃ expresses a with a carbon numbers of seven or more divalent alicyclic hydrocarbon group.

R₄ expresses an acidolysis nature group.

A₁ and A₂ express a single bond, an alkylene group, an ether group, a carbonyl group or an ester group, or its combination independently respectively.

[Claim 6]

The resist composition according to any one of claims 1 to 5, wherein molecular weights of resin (A) are 4000-8000.

[Claim 7]

The resist composition according to any one of claims 1 to 6, wherein a degree of dispersion (Mw/Mn) of resin (A) is 1.8 or less.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to resist compositions for micro processing, such as a semiconductor device which induces a far ultraviolet ray, and relates to the resist composition for far ultraviolet ray exposure in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, the integrated circuit is raising the degree of location increasingly, and processing of a super-minute pattern which comprises the line width below a half micron in manufacture of semiconductor substrates, such as very large scale integration, has come to be needed. In order to fulfill the necessity, the using wavelength of the exposure device used for photo lithography is short-wave-ized increasingly, and by the time using the excimer laser beams (XeCl, KrF, ArF, etc.) of short wavelength also in a far ultraviolet ray is now examined, it will become.

Chemical amplification system resist is one of those are used for the pattern formation of the lithography in this wavelength area.

[0003]

Although the above-mentioned chemical amplification system resist is suitable for ultraviolet rays or the photoresist for a far ultraviolet ray exposure, it is necessary to correspond to the demand characteristics on use further in it. For example, when using the 248-nm light of a KrF excimer laser, the resist composition using the polymer which introduced the acetal group and the ketal group into polymer of a hydroxystyrene

system especially with little optical absorption as a protective group is proposed.

When using the 248-nm light of a KrF excimer laser, even if they are suitable, when using an ArF excimer laser for a light source, since these have too large [in addition] intrinsically the absorbance, sensitivity is low. There are many points of there being problems, such as the fault of others which furthermore accompany it, for example, degradation of definition, degradation of focal tolerance, and a pattern profile's degradation, and in addition requiring an improvement.

[0004]

The resin in which the alicyclic hydrocarbon part was introduced for the purpose of dry-etching-resistance grant as a photoresist composition for ArF light sources is proposed. The resin which carried out copolymerization of the monomer which has the monomer and hydroxyl group which have a carboxylic acid part called acrylic acid and methacrylic acid as such resin, and a cyano group in intramolecular to the monomer which has an alicyclic hydrocarbon group is mentioned.

[0005]

The resist composition in which the patent documents 1 (JP,9-73173,A) have high resolution nature, high sensitivity, and the outstanding dry etching resistance, Use of resin containing the alkali solubility group protected by the alicyclic hydrocarbon group which the low-grade alkyl group combined for the purpose of the pattern formation method which reduces generating of a crack and exfoliation of a pattern at the time of the development of a resist pattern is indicated.

[0006]

The patent documents 2 (JP,11-109632,A), The material containing the resin which has a functional group which produces an alkali solubility group with a polar group content alicyclic functional group and acid, such as a hydroxy adamantyl group, as a radiation sensitive material which was excellent in transparency, high sensitivity, adhesion with a substrate, and etching resistance to the far ultraviolet ray is indicated.

[0007]

The patent documents 3 (JP,2000-338674,A) have indicated the resist composition containing resin containing the repeating unit which has hydroxy adamantane structure in a side chain, and the repeating unit which has an acidolysis nature group which has fat ring structure.

[0008]

The patent documents 4 (JP,8-259626,A), As a resist composition which was excellent in high transparency, dry etching resistance-proof, sensitivity, and resolution to ArF excimer light, The resist composition containing resin containing the repeating unit which has the carboxyl group protected with the carboxyl group or the acidolysis nature group at the end via bridged cyclic hydrocarbon to the side chain is indicated.

[0009]

However, even if it used the resist material of these former, there was a problem of the surface roughness at the time of etching. Improvement of various characteristics, such as a failure by sensitivity, resolution, a profile, and a pattern, a side lobe margin, and density dependency, was also desired.

[0010]

[Patent documents 1]

JP,9-73173,A

[Patent documents 2]

JP,11-109632,A

[Patent documents 3]

JP,2000-338674,A

[Patent documents 4]

JP,8-259626,A

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Therefore, the purpose of this invention can be conveniently used in super-micro lithography processes, such as very large scale integration and manufacture of a high capacity microchip, or other photofabrication processes. It is providing the resist composition excellent also in various characteristics, such as a failure by the resist composition in which the surface roughness at the time of etching was reduced and also sensitivity, resolution, a profile, and a pattern, a side lobe margin, and density dependency.

[0012]

[Means for Solving the Problem]

As a result of examining a component of a resist composition wholeheartedly, by the following composition, this invention persons found out that the purpose of this invention was attained, and resulted in this invention.

[0013]

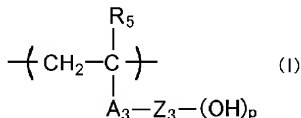
(1) It has the substructure which the (A) hydroxyl group replaced by an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group, A compound which generates acid by the exposure of resin in which a dissolution rate [as opposed to / an operation of acid whose glass transition temperature is 120 ** - 180 ** decomposes, and / an alkali developing solution] increases, (B) active light, or radiation, a resist composition containing the (C) solvent.

[0014]

(2) A resist composition given in the above (1) for which resin (A) is characterized by a hydroxyl group containing a repeating unit expressed with following general formula (I) which has the substructure replaced by an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group.

[0015]

[Formula 6]



[0016]

In general formula (I), R₅ expresses a hydrogen atom or a methyl group.

A₃ expresses a single bond or a divalent connecting group.

Z_3 expresses the aliphatic-cyclic-hydrocarbon group of $p+1$ value.

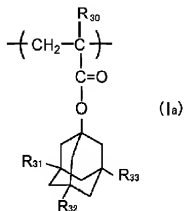
p expresses the integer of 1-3.

[0017]

(3) A resist composition given in the above (2) which the substructure which the hydroxyl group replaced by the aliphatic-cyclic-hydrocarbon group is hydroxy adamantane structure, and is characterized by resin (A) containing the repeating unit expressed with a following general formula (Ia).

[0018]

[Formula 7]



[0019]

R_{30} expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (Ia).

$\text{R}_{31} - \text{R}_{33}$ are tables about a hydrogen atom, a hydroxyl group, or an alkyl group independently respectively.

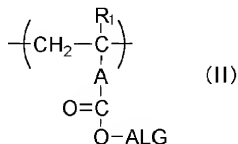
Carrying out [however], at least one expresses a hydroxyl group.

[0020]

(4) A resist composition given in either of above-mentioned (1) - (3), wherein resin (A) contains the repeating unit expressed with following general formula (II).

[0021]

[Formula 8]

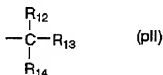
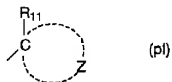


[0022]

In general formula (II), R_1 expresses a hydrogen atom or a methyl group, A expresses a single bond or a connecting group, and ALG expresses either a following general formula (pI) or (pII).

[0023]

[Formula 9]



[0024]

R_{11} expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.

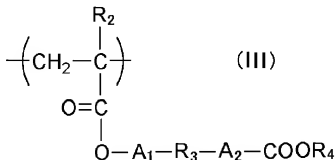
$R_{12} - R_{14}$ express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively. However, at least one of $R_{12} - R_{14}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group.

[0025]

(5) A resist composition given in either of above-mentioned (1) - (4), wherein resin (A) contains the repeating unit expressed with following general formula (III).

[0026]

[Formula 10]



[0027]

In formula (III),

R_2 expresses a hydrogen atom or an alkyl group.

R_3 expresses a with a carbon numbers of seven or more divalent alicyclic hydrocarbon group.

R_4 expresses an acidolysis nature group.

A_1 and A_2 express a single bond, an alkylene group, an ether group, a carbonyl group or an ester group, or its combination independently respectively.

[0028]

(6) A resist composition given in either of above-mentioned (1) – (5), wherein molecular weights of resin (A) are 4000–8000.

[0029]

(7) A resist composition given in either of above-mentioned (1) – (6), wherein a degree of dispersion (M_w/M_n) of resin (A) is 1.8 or less.

[0030]

Composition of a desirable mode is listed to below.

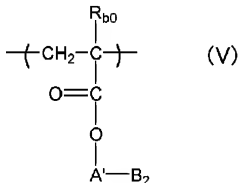
(8) A resist composition given in either of above-mentioned (1) – (7), wherein resin contains a repeating unit which has alicycle lactone structure.

[0031]

(9) A resist composition given in the above (8), wherein resin contains a repeating unit expressed with following general formula (V).

[0032]

[Formula 11]



[0033]

R_{b0} expresses a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group among general formula (V). A' expresses a single bond, an ether group, an ester group, a carbonyl group, an alkylene group, or the divalent basis that combined these.

B_2 expresses the basis shown by a general formula (V-1) – (V-4) inner either.

[0034]

[Formula 12]

[0035]

In general formula (V-1) – (V-4), R_{1b} – R_{5b} express a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, or an

alkenyl group independently respectively. Two of R_{1b} - R_{5b} may form a ring unitedly.

[0036]

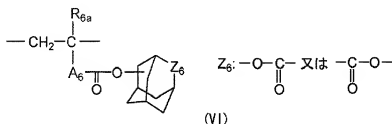
(10) A resist composition given in the above (9) being a basis as which B_2 is expressed in a formula (V-1) or (V-2) in formula (V).

[0037]

(11) A resist composition given in the above (8), wherein resin (A) contains a repeating unit expressed with following general formula (VI).

[0038]

[Formula 13]



[0039]

In general formula (VI), A_6 expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group.

R_{6a} expresses a hydrogen atom, an alkyl group, a cyano group, or a halogen atom.

[0040]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the ingredient used for this invention is explained in detail.

[0041]

[1] Resin (A)

The resin (A) used in this invention is resin (acidolysis nature resin) in which has the substructure which the hydroxyl group replaced by the aliphatic-cyclic-hydrocarbon group, it decomposes by the operation of acid whose glass transition temperature is 120 °C - 180 °C, and the dissolution rate to an alkali developing solution increases.

[0042]

120-180 °C of glass transition temperature [140-170 °C] (T_g) of resin (A) is 145-165 °C still more preferably preferably.

T_g of resin (A) can be measured by a scanning calorimetry (Differential Scanning Calorimetry).

[0043]

control of T_g — selections (for example, distance from selection of acrylic units or an methacrylic unit, the kind of fat ring structure, and the polymer backbone of fat ring structure, etc.) of a repeating unit, and the

copolymerization ratio of those — it is still more possible by the size of the molecular weight of resin. There is a method of choosing an methacrylic unit, choosing the alicycle group which generally has the bridged structure as fat ring structure, making small distance from the polymer backbone of fat ring structure, raising the copolymerization ratio of the repeating unit of still such a structure as a method of raising Tg, and raising a molecular weight.

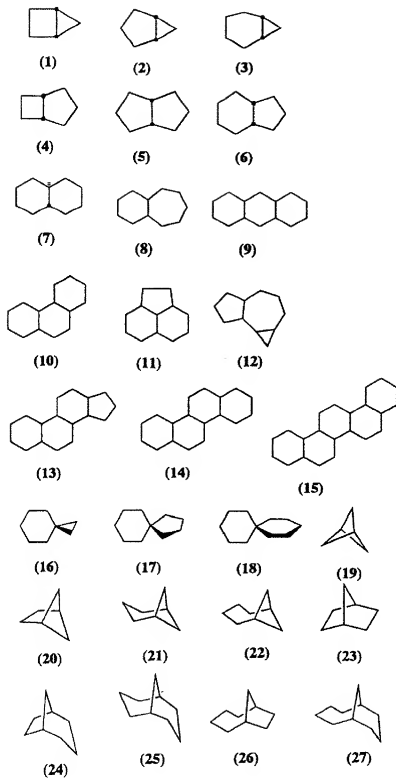
[0044]

Monocyclic or a polycyclic type may be sufficient as the aliphatic-cyclic-hydrocarbon group (alicycle group) which resin (A) has. Specifically, the basis which has bicyclo [with a carbon numbers of five or more monocyclo], tricyclo, tetracyclo structure, etc. can be mentioned. As for the carbon number, 6–30 pieces are preferred, and especially its 7–25 carbon numbers are preferred. Here, a carbon number is the number of the carbon atoms which constitute a ring. These alicycle groups may have a substituent in addition to the hydroxyl group.

Below, the constructional example of the alicycle portion of an alicycle group is shown.

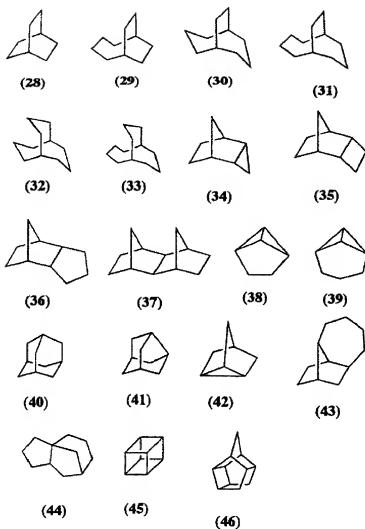
[0045]

[Formula 14]



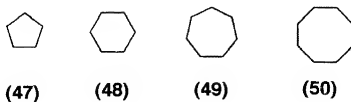
[0046]

[Formula 15]



[0047]

[Formula 16]



[0048]

As what has the above-mentioned desirable alicycle portion, an adamantyl group, a NORUADA man chill group, Decalin residue, a tricyclo deca nil group, a tetracyclo dodecanyl group, a norbornyl group, a cedrol

group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, and a cyclo dodecanil group can be mentioned. They are an adamantyl group, decalin residue, a norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, a cyclo dodecanil group, and a tricyclo deca nil group more preferably.

[0049]

As substituents other than a hydroxyl group which an alicycle group may have, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, an alkoxy group, a carboxyl group, and an alkoxycarbonyl group are mentioned. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, express a substituent chosen from a group which consists of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably.

As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned.

As the above-mentioned alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

[0050]

A hydroxyl group which an alicycle group has may be replaced by any of the alicycle itself and a substituent portion which alicycle has.

the number of hydroxyl groups which an alicycle group has — desirable — 1 or 2 — it is 2 more preferably.

[0051]

Although an operation of acid decomposes resin of this invention, it is resin (acidolysis nature resin) in which a dissolution rate to an alkali developing solution increases, an operation of acid decomposes and it has a basis (acidolysis nature group) used as alkali solubility, it may have an acidolysis nature group in which repeating unit which resin contains.

As an acidolysis nature group, a basis shown with $-\text{COOA}^0$ and a $-\text{O}-\text{B}^0$ group can be mentioned. As a basis containing these, a basis shown by $-\text{R}^0-\text{COOA}^0$ or $-\text{A}-\text{O}-\text{B}^0$ is mentioned.

A^0 shows $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$, and a $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ group here. B^0 shows $-\text{A}^0$ or a $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ group.

R^{01} , R^{02} , R^{03} , R^{04} , and R^{05} , It may be the same respectively, or difference may be carried out, a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an aralkyl group, or an aryl group is shown, and R^{06} shows an alkyl group, an annular alkyl group, or an aryl group. However, at least two of $\text{R}^{01} - \text{R}^{03}$ are bases other than a hydrogen atom, and two bases in $\text{R}^{01} - \text{R}^{03}$ and $\text{R}^{04} - \text{R}^{06}$ may join together, and they may form a ring. R^0 shows aliphatic series or an aromatic hydrocarbon group more than divalent [which may have a single bond or a substituent], and $-\text{Ar}-$ shows an aromatic group more than divalent [which may have a substituent of a monocycle or many rings].

[0052]

As an alkyl group here A methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, A thing of 1-4 carbon numbers like a sec-butyl group and t-butyl group is preferred, As a cycloalkyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, a cyclohexyl group, A thing of 3-30 carbon numbers like an adamantyl group is preferred, and as an alkenyl group A vinyl group, A thing of 2-4 carbon numbers like a propenyl group, an allyl group, and a butenyl group is preferred, and a thing of 6-14 carbon numbers like a phenyl group, a xylyl group, a

toluyl group, a KUMENIRU group, a naphthyl group, and an anthracenyl group as an aryl group is preferred. As an annular alkyl group, it is mentioned by thing of 3-30 carbon numbers, and specifically, A cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, an adamantyl group, A norbornyl group, a tattered nil group, a tricyclo deca nil group, a JISHIKURO penteryl group, the Novo Renan epoxy group, a menthyl group, an isomenthyl group, a neomenthyl group, a tetracyclo dodecanyl group, steroid residue, etc. can be mentioned. As an aralkyl group, a thing of 7-20 carbon numbers is mentioned, and it may have a substituent. Benzyl, a phenethyl group, a cumyl group, etc. are mentioned.

[0053]

moreover -- as a substituent -- a hydroxyl group and a halogen atom (fluoride, chlorine, and bromine.) Iodine, a nitro group, a cyano group, the above-mentioned alkyl group, a methoxy group, an ethoxy basis, a hydroxyethoxy basis, a propoxy group, a hydroxy propoxy group and n - Alkoxy groups, such as a butoxy group, an isobutoxy group, a sec-butoxy group, and t-butoxy group, Alkoxy carbonyl groups, such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group, Aralkyl groups, such as benzyl, a phenethyl group, and a cumyl group, an aralkyloxy group, Acyl groups, such as a formyl group, an acetyl group, a butyryl group, benzoyl, a SHIANAMIRU group, and a valeryl group, Alkenyloxy groups, such as acyloxy groups, such as a butyryloxy group, the above-mentioned alkenyl group, a vinyloxy group, a propenyloxy group, an allyloxy group, a butenyloxy group, Aryloxy carbonyl groups, such as aryloxy groups, such as the above-mentioned aryl group and a phenoxy group, and a benzoyloxy group, can be mentioned.

[0054]

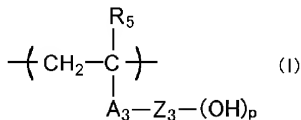
When using an ArF excimer laser as a light source for exposure, it is preferred to use a basis expressed with $-C(=O)-X_1-R_0$ as a basis decomposed by operation of acid. As R_0 here The 3rd class alkyl groups, such as t-butyl group and t-amyl group, An isoboronyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-butoxyethyl group, 1-isobutoxyethyl group, Alkoxy methyl groups, such as 1-alkoxy ethyl groups, such as 1-cyclohexyloxyethyl group, 1-methoxymethyl group, and 1-ethoxymethyl group, a tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl group, a trialkylsilyl group, a 3-oxocyclohexyl group, etc. can be mentioned. Although X_1 expresses an oxygen atom and a sulfur atom, it is an oxygen atom preferably.

[0055]

As for resin (A), it is preferred that a hydroxyl group contains a repeating unit expressed with following general formula (I) as a repeating unit which has the substructure replaced by an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group.

[0056]

[Formula 17]



[0057]

In general formula (I), R_5 expresses a hydrogen atom or a methyl group.

A_3 expresses a single bond or a divalent connecting group.

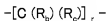
Z_3 expresses an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group of $p+1$ value.

p expresses an integer of 1-3.

That is, $-Z_3-(OH)_p$ expresses with an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group a basis which p hydroxyl groups replaced.

[0058]

A connecting group of A_3 expresses combination of independent or two bases or more chosen from a group which consists of an alkylene group, a substitution alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, an ester group, an amide group, a sulfonamide group, a urethane group, or an urea group. A basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group in the above-mentioned A.



R_b and R_c express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among a formula, and both may be the same or may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4) can be mentioned. As an alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r expresses an integer of 1-10.

[0059]

An aliphatic-cyclic-hydrocarbon group (alicyclic group) of Z_3 is the same as an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group (alicyclic group) mentioned above.

p hydroxyl groups may be replaced by any of the alicycle of Z_3 itself, and a substituent portion which alicycle has.

[0060]

A repeating unit expressed with a following general formula (Ia) is preferred in respect of resolution in formation of a line pattern, and a profile as a repeating unit expressed with general formula (I).

[0061]

[Formula 18]

[0062]

R_{30} expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (Ia).

$R_{31} - R_{33}$ are tables about a hydrogen atom, a hydroxyl group, or an alkyl group independently respectively.

Carrying out [however], at least one expresses a hydroxyl group.

[0063]

In the repeating unit expressed with a general formula (Ia), it is still more preferred that two of $R_{31} - R_{33}$ are hydroxyl groups.

[0064]

Although an example of a repeating unit expressed with general formula (I) below is given, it does not limit to these.

[0065]

[Formula 19]

[0066]

[Formula 20]

[0067]

[Formula 21]

[0068]

Resin (A) is a point of the resolution in formation of a contact whole pattern, and a side lobe margin, and it is preferred to contain the repeating unit expressed with formula (II).

[0069]

[Formula 22]

[0070]

In general formula (II), R_1 expresses a hydrogen atom or a methyl group, A expresses a single bond or a connecting group, and ALG expresses either a following general formula (pI) or (pII).

[0071]

[Formula 23]

[0072]

R_{11} expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.

$R_{12} - R_{14}$ express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively. However, at least one of $R_{12} - R_{14}$ expresses an alicyclic hydrocarbon group.

[0073]

The thing same as a divalent connecting group of A as A_3 in general formula (I) can be mentioned, and the same may be said of a desirable basis.

[0074]

In general formula (pI) - (pII), a straight chain which has 1-4 carbon atoms or an alkyl group of branching which may be substitution or unsubstituted any is expressed as an alkyl group in $R_{12} - R_{14}$. As the alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, etc. are mentioned, for example.

As further substituent of the above-mentioned alkyl group, an alkoxy group of 1-4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms), an acyl group, an acyloxy group, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0075]

The alicyclic hydrocarbon group as an alicyclic hydrocarbon group and $R_{12} - R_{14}$ which Z forms with a carbon

atom can mention an alicyclic hydrocarbon group in explanation of an alicyclic hydrocarbon group which has a hydroxyl group which resin (A) mentioned above has.

[0076]

In general formula (II) from a point (SEM resistance) with little change of pattern size at the time of observation, A is a single bond in a scanning electron microscope, and especially a repeating unit that is a basis as which ALG is expressed below is preferred.

[0077]

[Formula 24]

[0078]

R_{26} and R_{27} express the straight chain of 1-4 carbon numbers, or the alkyl group of branching independently respectively.

[0079]

The example of the monomer which is equivalent to the repeating unit shown by general formula (II) hereafter is shown.

[0080]

[Formula 25]

[0081]

[Formula 26]

[0082]

[Formula 27]

[0083]

[Formula 28]

[0084]

[Formula 29]

[0085]

[Formula 30]

[0086]

As for resin (A), it is preferred to contain an acidolysis nature group content repeating unit expressed with general formula (III) from a point which reduces etching surface roughness further.

[0087]

[Formula 31]

[0088]

In formula (III),

R_2 expresses a hydrogen atom or an alkyl group.

R_3 expresses a with a carbon numbers of seven or more divalent aliphatic-cyclic-hydrocarbon group.

R_4 expresses an acidolysis nature group.

A_1 and A_2 express a single bond, an alkylene group, an ether group, a carbonyl group or an ester group, or such combination independently respectively.

[0089]

The alkyl group as R_2 has a preferred alkyl group of the carbon numbers 1-4, for example, can mention a

methyl group and an ethyl group.

[0090]

the alicycle composition carbon number of the aliphatic-cyclic-hydrocarbon group (alicyclic group) as R_3 is seven or more — desirable — 7-30 — more — desirable — 7-25 — it is 7-18 especially preferably. A monocycle or many rings may be sufficient as bicyclo [monocyclo,], tricyclo, tetracyclo structure, etc. These alicyclic groups may have a substituent.

About a with a carbon numbers [as R_3] of seven or more alicyclic group, that whose carbon number which constitutes a ring in a thing quoted as the above-mentioned aliphatic-cyclic-hydrocarbon group is seven or more can be mentioned. For example, an adamantyl group, a NORUADA man chill group, decalin residue, a tricyclo deca nil group, A divalent basis corresponding to a tetracyclo dodecanyl group, a norbornyl group, a cedrol group, a cycloheptane group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, a cyclo dodecanyl group, etc. can be mentioned.

Also about a substituent which an alicyclic group as R_3 may have, it is the same as that of a thing in the above-mentioned aliphatic-cyclic-hydrocarbon group.

[0091]

The acidolysis nature group of R_4 can mention $-\text{COOA}^0$, a $-\text{O}-\text{B}^0$ group, etc. which were mentioned above.

[0092]

A basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group as A_1 and A_2 .

$-\text{[C(R}_b\text{)(R}_c\text{)]}_r-$

R_b and R_c express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among a formula, and both may be the same or may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4) can be mentioned. As an alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r expresses an integer of 1-10.

[0093]

Although an example of a repeating unit expressed with formula (III) below is given, it does not limit to these.

[0094]

[Formula 32]

[0095]

[Formula 33]

[0096]

As for resin (A), it is preferred to contain the repeating unit which has alicyclic lactone structure from the point of preventing the failure by a pattern.

As a repeating unit which has alicyclic lactone structure, the repeating unit which has cyclohexane lactone, norbornane lactone, or adamantane lactone can be mentioned, for example. In these, the repeating unit which has norbornane lactone or adamantane lactone is preferred, and the repeating unit which has

norbornane lactone is more nearly especially preferred.

[0097]

For example, as a repeating unit which has cyclohexane lactone, A repeating unit which has a basis expressed with a following general formula (V-1) and (V-2), A repeating unit which has a basis expressed with following general formula (V) as a repeating unit which has a basis expressed with a following general formula (V-3) and (V-4) as a repeating unit which has norbornane lactone, and a repeating unit which has adamantane lactone can be mentioned.

[0098]

[Formula 34]

[0099]

In general formula (V-1) – (V-4), R_{1b} – R_{5b} express a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, or an alkenyl group independently respectively. Two of R_{1b} – R_{5b} may form a ring unitedly.

[0100]

In general formula (V-1) – (V-4), as an alkyl group in R_{1b} – R_{5b} , straight chain shape and a branched state alkyl group are mentioned, and it may have a substituent.

As straight chain shape and a branched state alkyl group, straight chain shape of 1–12 carbon numbers or a branched state alkyl group is preferred, They are straight chain shape of 1–10 carbon numbers, or a branched state alkyl group more preferably, They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, and a decyl group preferably.

[0101]

As a cycloalkyl group in R_{1b} – R_{5b} , a thing of 3–8 carbon numbers of a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, etc. is preferred.

As an alkenyl group in R_{1b} – R_{5b} , a thing of 2–6 carbon numbers of a vinyl group, a propenyl group, a butenyl group, a hexenyl group, etc. is preferred.

As a ring which two of R_{1b} – R_{5b} combine and form, three to 8 membered-rings, such as a cyclopropane ring, a cyclobutane ring, a cyclopentane ring, a cyclohexane ring, and a cyclooctane ring, are mentioned.

R_{1b} in general formula (V-1) – (V-4) – R_{5b} may be connected with any of a carbon atom which constitutes an annular skeleton.

[0102]

As a desirable substituent which the above-mentioned alkyl group, a cycloalkyl group, and an alkenyl group may have, An alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms), an acyl group of the carbon numbers 2–5, an acyloxy group of the carbon numbers 2–5, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group of the carbon numbers 2–5, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0103]

As a repeating unit which has a basis expressed with general formula (V-1) – (V-4), a repeating unit etc. which are expressed with following general formula (V) can be mentioned.

[0104]

[Formula 35]

[0105]

R_{b0} expresses a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group among general formula (V). What was previously illustrated as a desirable substituent which the alkyl group as R_{b0} may have a substituent and the alkyl group as R_{1b} in said general formula (V-1) – (V-4) may have as a desirable substituent is mentioned.

As a halogen atom of R_{b0} , a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. R_{b0} has a preferred hydrogen atom.

A' expresses a single bond, an ether group, an ester group, a carbonyl group, an alkylene group, or a divalent basis that combined these.

B_2 expresses a basis shown by a general formula (V-1) – (V-4) inner either. In A' , a thing of a following formula is mentioned as a this ***** divalent basis, for example.

[0106]

[Formula 36]

[0107]

In the above-mentioned formula, R_{ab} and R_{bb} express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group, may be the same or may differ. [both]

As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, the alkoxy group of a hydroxyl group, a halogen atom, and the carbon numbers 1-4 can be mentioned.

As an alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. $r1$ — an integer of 1-10 — an integer of 1-4 is expressed preferably. m — an integer of 1-3 — 1 or 2 is expressed preferably.

[0108]

Although an example of a repeating unit expressed with general formula (V) below is given, the contents of this invention are not limited to these.

[0109]

[Formula 37]

[0110]

[Formula 38]

[0111]

[Formula 39]

[0112]

[Formula 40]

[0113]

[Formula 41]

[0114]

[Formula 42]

[0115]

[Formula 43]

[0116]

As a repeating unit which has adamantane lactone, a repeating unit expressed with following general formula (VI) can be mentioned.

[0117]

[Formula 44]

[0118]

In general formula (VI), A_3 expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group.

R_{10} expresses a hydrogen atom, an alkyl group (preferably carbon numbers 1-4), a cyano group, or a halogen atom.

[0119]

In general formula (VI), the basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group of A_3 .

$$-[\text{C}(\text{Rnf})(\text{Rng})] \text{r}-$$

RnfRng expresses a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the above-mentioned formula, and both may be the same or may differ.

As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1-4 of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r is an integer of 1-10.

[0120]

In general formula (VI), as a cyclo alkylene group of A_3 , ten things are mentioned from the carbon number 3, and a cyclopentylene group, a cyclohexylene group, a cyclooctylene group, etc. can be mentioned.

[0121]

An owner pons type alicyclic ring containing Z_5 may have a substituent. As a substituent, for example A halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4), An alkoxycarbonyl group (preferably carbon numbers 1-5), an acyl group. (for example, a formyl group and benzoyl), and an acyloxy group (for example, propyl carbonyloxy group.) A benzoyloxy group, an alkyl group (preferably carbon numbers 1-4), a carboxyl group, a hydroxyl group, and alkyl sulfonyl sulfamoyl groups ($-\text{CONHSO}_3\text{CH}_3$ etc.) are mentioned. An alkyl group as a substituent may be further replaced by hydroxyl group, halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4), etc.

[0122]

In general formula (VI), an oxygen atom of an ester group combined with A_6 may be combined in which position of a carbon atom which constitutes an open type alicyclic ring structure containing Z_6 .

[0123]

Although an example of a repeating unit expressed with general formula (VI) below is given, it is not limited to these.

[0124]

[Formula 45]

[0125]

[Formula 46]

[0126]

As for resin (A), it is preferred to contain the repeating unit which has the lactone structure further expressed with following general formula (IV).

[0127]

[Formula 47]

[0128]

R_{1a} expresses a hydrogen atom or a methyl group among general formula (IV).

W_1 expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group. R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , and R_{e1} express an alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4 independently respectively. m and n express an integer of 0-3 independently respectively, and $m+n$ is six or less [2 or more].

[0129]

As an alkyl group of the carbon numbers 1-4 of $R_{a1} - R_{e1}$, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, etc. can be mentioned.

[0130]

In general formula (IV), a basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group of W_1 .

$-[C(R_f)(R_g)]_{r_1}-$

R_f and R_g express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the above-mentioned formula, and both may be the same or may differ.

As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned.

As an alkoxy group, a thing of the carbon numbers 1-4 of a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

r_1 is an integer of 1-10.

[0131]

As further substituent in the above-mentioned alkyl group, a carboxyl group, an acyloxy group, a cyano

group, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a substitution alkoxy group, an acetyl amide group, an alkoxy carbonyl group, and an acyl group are mentioned. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, and a cyclopentyl group, can be mentioned here. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. An alkoxy group etc. can be mentioned as a substituent of a substitution alkoxy group. As an alkoxy group, a thing of the carbon numbers 1-4 of a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. An acetoxy group etc. are mentioned as an acyloxy group. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

[0132]

An example of a monomer which is equivalent to a repeating unit shown by general formula (IV) hereafter ***** is not limited to these.

[0133]

[Formula 48]

[0134]

[Formula 49]

[0135]

[Formula 50]

[0136]

In the example of the above-mentioned general formula (IV), - (IV-36) is preferred from the point that an exposure margin becomes fitness more (IV-17).

[0137]

Resin can contain various repeating units in order to adjust resolution, heat resistance, sensitivity, etc. which are dry etching resistance, standard developing solution fitness and substrate adhesion, a resist profile, and the still more general required characteristic of resist in addition to the above-mentioned repeating unit.

[0138]

Repeated structure which is equivalent to the following monomer as such a repeating unit

Although a unit can be mentioned, it is not limited to these.

performance required of resin by this — especially

- (1) Solubility over a spreading solvent,
- (2) Film production nature (glass transition point),
- (3) Alkali development property,
- (4) ***** (relative-degree-of-intimacy aqueous and alkali solubility group selection),
- (5) Adhesion to a substrate of an unexposed part,
- (6) Dry etching resistance,

Fine adjustment of ** is attained.

A compound etc. which have one addition condensation nature unsaturated bond chosen, for example from acrylic ester, methacrylic acid ester, acrylamide, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, and vinyl

ester as such a monomer can be mentioned.

[0139]

Specifically, the following monomers can be mentioned.

Acrylic ester (a carbon number of an alkyl group is alkyl acrylate of 1–10 preferably) :

Methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, acrylic acid amyl, Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid ethylhexyl, acrylic acid octyl, Acrylic acid-*t*-octyl, chloroethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2,2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxypentyl acrylate, Trimethylolpropane monoacrylate, pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, etc.

[0140]

Methacrylic acid ester (a carbon number of an alkyl group is alkylmethacrylate of 1–10 preferably) :

Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, Isopropyl methacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, Octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxybutyl methacrylate, 5-hydroxypentyl methacrylate, 2,2-dimethyl- 3-hydroxypropyl methacrylate, trimethylolpropanemono- methacrylate, pentaerythritol mono- methacrylate, furfuryl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, etc.

[0141]

Acrylamide :

Acrylamide, N-alkyl acrylamide (the carbon numbers 1–10 as an alkyl group) For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, *t*-butyl group, there are a heptyl group, an octyl group, a cyclohexyl group, a hydroxyethyl group, etc. N,N-dialkyl acrylamide (the carbon numbers 1–10 as an alkyl group) For example, N-hydroxyethyl N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl N-acetylacrylamide, etc. with a methyl group, an ethyl group, a butyl group, an isobutyl group, an ethylhexyl group, a cyclohexyl group, etc.

[0142]

Methacrylamide :

Methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (the carbon numbers 1–10 as an alkyl group) For example, a methyl group, an ethyl group, *t*-butyl group, an ethylhexyl group, a hydroxyethyl group, N,N-dialkyl methacrylamide (as an alkyl group, there are an ethyl group, a propyl group, etc.), N-hydroxyethyl N-methylmethacrylamide, etc. with a cyclohexyl group etc.

[0143]

Allyl compound :

Allyl ester (for example, allyl acetate, allyl caproate, caprylic acid allyl, lauric acid allyl, pulmitic acid allyl, stearic acid allyl, allyl benzoate, aceto allyl acetate, lactic acid allyl, etc.), allyloxy ethanol, etc.

[0144]

Vinyl ether :

alkyl vinyl ether (for example, hexylvinyl ether and octylvinyl ether.) Decylvinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, methoxy ethyl vinyl ether, Ethoxyethylvinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, 1-methyl-2,2-dimethylpropylvinyl ether, 2-ethylbutylvinyl ether, hydroxyethyl vinyl ether, Diethylene-glycol vinyl ether, dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, butylamino ethyl vinyl ether, benzylvinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc.

[0145]

Vinyl ester :

Vinyl butyrate, vinyliso butyrate, vinyl trimethyl acetate, Vinyl diethyl acetate, a BINIRUBA rate, vinyl caproate, Vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, vinylbutoxy acetate, vinylacetoacetate, vinyl lactate, vinyl- β -phenyl butyrate, vinylcyclohexyl carboxylate, etc. Itaconic acid dialkyls; dimethyl itaconate, itaconic acid diethyl, dibutyl itaconate, etc. Dialkyl ester or monoalkyl ester species of boletic acid; dibutylfumarate etc.

[0146]

In addition, crotonic acid, itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc.

[0147]

In addition, copolymerization may be carried out as long as it is an unsaturated compound of a monomer equivalent to the above-mentioned various repeating units, and copolymerizable addition condensation nature.

[0148]

In resin, a content mole ratio of each repeating unit is suitably set up, in order to adjust the dry etching resistance of resist, standard developing solution fitness and substrate adhesion, a resist profile, resolution that is the general requirements of resist further, heat resistance, sensitivity, etc.

[0149]

A repeating unit which has the substructure which a hydroxyl group replaced by an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group in resin (A) of this invention, or — desirable [5-45 mol% of content of a repeating unit expressed with general formula (I)] among all the repeating units — more — desirable — 10-40-mol % — it is 15-35-mol % still more preferably.

desirable [20 - 70 mol% of content of a repeating unit which has an acidolysis nature group in resin (A)] among all the repeating units — more — desirable — 24 - 65-mol % — they are 28 - 60-mol % still more preferably.

desirable [24 - 55 mol% of content of a repeating unit expressed with general formula (II) in resin (A)] among all the repeating units — more — desirable — 26 - 50-mol % — they are 28 - 45-mol % still more preferably.

desirable [20 - 70 mol% of content of a repeating unit expressed with general formula (III) in resin (A)] among all the repeating units — more — desirable — 25 - 65-mol % — they are 30 - 60-mol % still more preferably.

[0150]

desirable [5 in all the repeating units - 60 mol% of content of a repeating unit which has alicycle lactone structure in resin (A)] — more — desirable — 10 - 55-mol % — they are 15 - 50-mol % still more preferably.

desirable [5 in all the repeating units - 60 mol% of content of a repeating unit which has lactone structure in a side chain expressed with general formula (V) in resin (A)] — more — desirable — 10 - 50-mol % — they are 15 - 45-mol % still more preferably.

desirable [5 in all the repeating units - 60 mol% of content of a repeating unit which has lactone structure in

a side chain expressed with general formula (VI) in resin (A)] — more — desirable — 10 – 50-mol % — they are 15 – 45-mol % still more preferably.

desirable [5 in all the repeating units – 60 mol% of content of a repeating unit which has lactone structure in a side chain expressed with general formula (IV) in resin (A)] — more — desirable — 10 – 50-mol % — they are 15 – 45-mol % still more preferably.

As for a point of transparency to ArF light to resin, when a constituent of this invention is an object for ArF exposure, it is preferred not to have an aromatic group.

[0151]

Resin used for this invention is compoundable by a radical polymerization in accordance with a conventional method. As a method of compounding resin with a small degree of dispersion, it is also possible to mention a living-radical-polymerization method etc.

As the general synthesis method, are a package or monomer species are taught to a reaction vessel in the middle of a reaction, After dissolving this in a solvent in which various monomers may be dissolved if needed and being uniform, a polymerization is made to start using radical initiators (an azo initiator, peroxide, etc.) of heating and marketing if needed under inert gas atmospheres, such as nitrogen and argon. An initiator is added by an addition or division by request, after ending reaction, it supplies to a solvent and desired polymer is collected by methods, such as a granular material or solid recovery.

[0152]

In a polymerization, as a desirable solvent, for example Amide solvents, such as N,N-dimethylacetamide, Glycol ether solvents, such as propylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol dimethyl ether, Ketone solvent, such as alkyl lactate solvents, such as ethyl lactate, and methyl ethyl ketone, Lactone solvents, such as cyclic ether solvents, such as a tetrahydrofuran, and gamma butyrolactone, Nitrile solvents, such as propylene-glycol-monomethyl-ether monoalkyl ether ester solvents, such as carbonate solvents, such as propylene carbonate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, acetonitrile, and butyronitrile, can be mentioned. A solvent kind is independent or can be used as a mixed solvent.

[0153]

80 ** – 170 ** of reaction temperature [90 ** – 150 ** of] is 100 ** – 130 ** still more preferably more preferably. If reaction temperature is too high, it is not efficient decomposition of a monomer, that reaction conversion falls conversely, etc. In order that reaction temperature may affect a molecular weight, it is preferred to manage at target temperature of **3 **, and also it is preferred to manage at target temperature of **1 **.

About reaction concentration, it is below 22 mass %, and below 20 mass % is below 15 mass % still more preferably preferably.

[0154]

As a polymerizing method, the dropping polymerizing method is preferred. The dropping polymerizing method is the method of adding, while reaction mixture is divided into the initial watch and dropping side (initial watch solution) (dropping solution) and a dropping solution is dropped at an initial watch solution. A method of receiving this is the package polymerizing method for teaching a reaction solution first to a reaction apparatus by package, and adding an initiator. It is more desirable to prepare many reaction monomer species by the dropping solution side also in the dropping polymerizing method. A method of also adding a

radical initiator to the dropping solution side is desirable. Of course, monomer species and a radical initiator are not cared about as another solution.

The longer one is preferred also for drop time. It is 3 hours or more preferably, and is 6 hours or more still more preferably preferably for 4 hours or more. However, when too long, it is not efficient on work.

[0155]

Next, a method of narrow-dispersal degree-ization by a refined stage supplying reaction mixture to a poor solvent, or performing a poor solvent in a crystallization stage added to reaction mixture, A method of feeding into a poor solvent a solution which replaced reaction mixture by other good solvents or a granular material after crystallization, and a solution which dissolved a wet cake in a good solvent, or performing a poor solvent by judgment reprecipitation added in this solution, etc. are mentioned. As for a good solvent, the above-mentioned reactional solvent is mentioned. As a poor solvent, hydrocarbon solvents, such as distilled water, methanol, ethanol, isopropanol, hexane, heptane, toluene, can be mentioned.

[0156]

as for weight average molecular weight of resin (A) concerning this invention, 3,000-30,000 are preferred as a polystyrene reduced property by the GPC method — more — desirable — 4500-15,000 — it is 4,000-8,000 especially preferably. Such a molecular weight range is preferred in respect of improvement in sensitivity, and SCUM prevention. Since heat resistance and dry etching resistance degradation are seen by less than 3,000, weight average molecular weight is undesirably [so], and it is **.

[0157]

moreover — as the degree of dispersion (M_w/M_n) of resin concerning this invention — desirable — 1.8 or less — more — desirable — 1.3-1.8 — it is 1.5-1.8 especially preferably.

The range of such a degree of dispersion is preferred in respect of density dependency.

[0158]

Loadings in the whole constituent of all the resin concerning this invention have preferred 40 in all the resist solid content - 99.99 mass %, and are 50 to 99.97 mass % more preferably.

[0159]

[2](B) A compound which generates acid by the exposure of active light or radiation (photo-oxide generating agent)

A photo-oxide generating agent used by this invention is a compound which generates acid by the exposure of active light or radiation.

[0160]

As a photo-oxide generating agent used by this invention, a photoinitiator of optical cationic polymerization, a publicly known light (400-200-nm ultraviolet rays and a far ultraviolet ray — preferably especially) currently used for a photoinitiator of an optical radical polymerization, an optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or micro resist Compounds which generate acid by g line, h line, i line, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, an electron beam, X-rays, a molecular beam, or an ion beam, and those mixtures can be used choosing them suitably.

[0161]

As a photo-oxide generating agent used for other this inventions, For example, diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, Onium salt, such as sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium

salt, An organic halogenated compound, an organic metal/organic halogenated compound, a photo-oxide generating agent that has o-nitrobenzyl type protective group, A compound which is represented by imino sulfonate etc. and which carries out a photolysis and generates sulfonic acid, a disulfon compound, an diazoketo sulfone, an diazodisulfon compound, etc. can be mentioned.

A basis which generates acid by such lights, or a compound which introduced a compound into a main chain or a side chain of polymer can be used.

[0162]

Furthermore, V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R. A compound which generates acid by light of a statement can also be used for Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, European patent No. 126,712, etc.

[0163]

In a compound which decomposes by the exposure of the above-mentioned active light or radiation, and generates acid, especially other photo-oxide generating agents effectively used together are explained below.

(1) An oxazole derivative expressed with a following general formula (PAG1) which a trihalomethyl group replaced.

[0164]

[Formula 51]

[0165]

R^{201} shows among a formula the aryl group or alkenyl group which is not replaced [substitution or]. Y shows a chlorine atom or a bromine atom.

Although the following compounds can specifically be mentioned, it is not limited to these.

[0166]

[Formula 52]

[0167]

(2) Sulfonium salt expressed with a following general formula (PAG4).

[0168]

[Formula 53]

[0169]

Here, R^{203} , R^{204} , and R^{205} show respectively the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group independently.

[0170]

Z⁻ is shown and an opposite anion For example, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , SiF_6^{2-} , Perfluoro alkane-sulfonic-acid anions, such as ClO_4^- and $CF_3SO_3^-$, Condensation polynuclear aromatic-sulfonic-acid anions, such as a pentafluoro benzenesulfonic acid anion and a naphthalene-1-sulfonate anion, anthraquinone sulfonic acid Although an anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0171]

Two of R^{203} , R^{204} , and R^{205} may be combined via each single bond or substituent.

[0172]

Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0173]

[Formula 54]

[0174]

[Formula 55]

[0175]

[Formula 56]

[0176]

[Formula 57]

[0177]

[Formula 58]

[0178]

[Formula 59]

[0179]

[Formula 60]

[0180]

[Formula 61]

[0181]

[Formula 62]

[0182]

[Formula 63]

[0183]

[Formula 64]

[0184]

[Formula 65]

[0185]

In the above, Ph expresses a phenyl group.

The above-mentioned onium salt shown by a general formula (PAG4) is publicly known, for example, can be compounded by a method of a statement to U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 No., JP,53-101,331,A, etc.

[0186]

(3) An imino sulfonate derivative expressed with a general formula (PAG6).

[0187]

[Formula 66]

[0188]

R²⁰⁸ shows among a formula the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, and an allylene group.

[0189]

Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0190]

[Formula 67]

[0191]

[Formula 68]

[0192]

[Formula 69]

[0193]

[Formula 70]

[0194]

(4) The diazodisulfon derivative expressed with a following general formula (PAG7).

[0195]

[Formula 71]

[0196]

R expresses here a straight chain, branching, an annular alkyl group, or an aryl group that may be replaced. Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0197]

[Formula 72]

[0198]

[Formula 73]

[0199]

the addition of these photo-oxide generating agents is usually used in the range of 0.01 – 30 mass % on the basis of the solid content in a constituent — desirable — 0.3 to 20 mass % — it is used in the range of 0.5 – 10 mass % still more preferably.

There is a tendency they to become the tendency for sensitivity to become low if there are few additions of a photo-oxide generating agent than 0.001 mass %, and for the optical absorption of resist to become high too much, and for aggravation of a profile and a process (especially bake) margin to become narrow if there are more additions than 30 mass %.

[0200]

[3]Other additive agents

A resist composition of this invention can be made to contain a compound etc. which promote solubility over a surface-active agent, an organic base nature compound, an acidolysis nature lysis inhibition compound, a color, a plasticizer, a photosensitizer, and a developing solution further if needed.

[0201]

(C) Surface-active agent

As for a resist composition of this invention, it is preferred to contain either a fluorine system and/or a silicon system surface-active agent (a fluorochemical surfactant and a silicon system surface-active agent, a surface-active agent containing both a fluorine atom and a silicon atom) and two sorts or more.

When a resist composition of this invention contains the above-mentioned surface-active agent, it becomes possible to give adhesion and a resist pattern with few developing defects especially in 250 nm or less,

sensitivity good at the time of use of an exposure light source of 220 nm or less, and resolution.

As these surface-active agents, for example JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, JP,2002-277862,A, a U.S. Pat. No. 5405720 specification, The No. 5360692 specification, the No. 5529881 specification, the No. 5296330 specification, the No. 5436098 specification and the No. 5576143 specification — said — The No. 5294511 specification and a surface-active agent given [the] in the No. 5824451 specification can be mentioned, and a surface-active agent of the following marketing can also be used as it is.

As a surface-active agent of marketing which can be used, for example EFUTOPPUF301, EF303, (made in new Akita Chemicals), Fluorad FC430, 431 (made by Sumitomo 3M), the megger fuck F171, F173, F176, F189, R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), A fluorochemical surfactant or silicon system surface-active agents, such as the Sir chlorofluorocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), can be mentioned. Polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) can be used as a silicon system surface-active agent.

[0202]

Besides a publicly known thing as shown above as a surface-active agent, A surface-active agent using a polymer which has the fluoro aliphatic group drawn from a fluoro aliphatic compound manufactured by the telomerization method (called the telomer process) or the co-oligomerization method (called the oligomer method) can be used. A fluoro aliphatic compound is compoundable by a method indicated to JP,2002-90991,A.

As a polymer which has a fluoro aliphatic group, a copolymer with a monomer, acrylate (poly (oxyalkylene)), and/or (poly (oxyalkylene)) methacrylate which have a fluoro aliphatic group is preferred, Block copolymerization also of what is distributed irregularly may be carried out. As a poly (oxyalkylene) group, A poly (oxyethylene) group, a poly (oxypropylene) group, a poly (oxybutylene) basis, etc. are mentioned, A unit which has the alkylene of different chain length in the same chain length, such as poly (block coupling frame of oxyethylene, oxypropylene, and oxyethylene) and a poly (block coupling frame of oxyethylene and oxypropylene) basis, may be sufficient. A copolymer of a monomer and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have a fluoro aliphatic group not only in a copolymer 2 yuan, A monomer which has two or more sorts of different fluoro aliphatic groups, and a copolymer of three or more element systems which carried out copolymerization of two or more sorts of different acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) etc. simultaneously may be sufficient.

For example, the megger fuck F178, F-470, F-473, F-475, F-476, and F-472 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) can be mentioned as a commercial surface-active agent. A copolymer of acrylate (or methacrylate) and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have C_6F_{13} group, A copolymer of acrylate (or methacrylate), acrylate (poly (oxyethylene)) (or methacrylate), and acrylate (poly (oxypropylene)) (or methacrylate) which have C_6F_{13} group, A copolymer of acrylate (or methacrylate) and acrylate (poly (oxyalkylene)) (or methacrylate) which have C_6F_{17} group, A copolymer etc. of acrylate (or methacrylate), acrylate (poly (oxyethylene)) (or methacrylate), and acrylate (poly (oxypropylene)) (or methacrylate) which have C_6F_{17} group can be mentioned.

[0203]

the amount of surface-active agent used receives the resist composition whole quantity (except for a solvent) — desirable — 0.0001 to 2 mass % — it is 0.001 to 1 mass % more preferably.

[0204]

As a surface-active agent which can be used besides the above, Specifically Polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene cetyl ether and polyoxyethylene oleylether. Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as polyoxyethylene octylphenol ether and polyoxyethylene nonyl phenol ether. Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer. Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid ester species, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate, Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, and polyoxyethylene sorbitan tristearate, etc. can be mentioned.

[0205]

(D) Organic base nature compound

A desirable organic base nature compound which can be used by this invention is a compound whose basicity is stronger than phenol. A nitrogen-containing basic compound is especially preferred, for example, structure expressed with following (A) – (E) is mentioned.

[0206]

[Formula 74]

[0207]

Here R^{250} , R^{251} , and R^{252} , Respectively, independently, it is the substitution or the unsubstituted aryl group of a hydrogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1–6, the amino alkyl group of the carbon numbers 1–6, the hydroxyalkyl group of the carbon numbers 1–6, or the carbon numbers 6–20, and it may combine with each other and R^{251} and R^{252} may form a ring here.

[0208]

[Formula 75]

[0209]

(R^{263} , R^{264} , R^{265} , and R^{266} show the alkyl group of the carbon numbers 1–6 independently respectively among a formula)

A desirable compound is a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or alkylamino group including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not replaced [substitution or] preferably. As a desirable example, the aminopyridine which is not replaced [the guanidine which is not replaced / substitution or / substitution, or], The aminopyrrolidine which is not replaced [the amino alkyl pyridine which is not replaced / substitution or / substitution or], the inda which is not replaced [substitution or] — the pyrazole which is not replaced [sol, substitution, or]. The pyrimidine which is not replaced [the pyrazine which is not replaced / substitution or /, substitution or], The imidazoline which is not replaced [the pudding which is not replaced / substitution or /, substitution or], The amino alkyl morpholine etc. which is not replaced [the amino morpholine which is not replaced / the piperazine which is not replaced / the pyrazole which is not replaced / substitution or /, substitution,

or /, substitution or non-substituted piperidine, substitution, or /, substitution, or] are mentioned.

Desirable substituents are an amino group, an amino alkyl group, an alkylamino group, an amino aryl group, an arylamino group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0210]

As a desirable example of a nitrogen-containing basic compound, guanidine, 1,1-dimethylguanidine, 1,1,3,3-tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-aminopyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, a 5-amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, 1, 5-diazabicyclo [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2]Octane, 2,4,5-triphenylimidazole, N-methylmorpholine, The 3rd class morpholine derivatives, such as N-ethylmorpholine, N-hydroxyethyl morpholine, N-benzylmorpholine, and cyclohexyl morpholino ethyl thiourea (CHMETU), and hindered amine (for example, this gazette) given in JP,11-52575,A Although a thing of a statement, etc. are mentioned to [0005], it is not limited to this.

[0211]

Especially a desirable example is 1 and 5-diazabicyclo. [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2]Octane, 4-dimethylaminopyridine, hexamethylenetetramine, Hindered amine, such as the 3rd class morpholines, such as 4,4-dimethylimidazoline, pyrrole, pyrazoles, imidazole derivatives, pyridazines, pyrimidines, and CHMETU, and bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl)SEBAGETO, can be mentioned.

1, 5-diazabicyclo especially [4.3.0]Non-5-ene, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2]Octane, 4-dimethylaminopyridine, hexamethylenetetramine, CHMETU, and bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl)SEBAGETO are preferred.

[0212]

These nitrogen-containing basic compounds are independent, or are combined two or more sorts and used. the amount of nitrogen-containing basic compound used receives solid content of all the constituents of a resist composition of this invention — usually — 0.001 to 10 mass % — it is 0.01 to 5 mass % preferably. An effect of addition of the above-mentioned nitrogen-containing basic compound is not acquired by less than 0.001 mass %. On the other hand, when 10 mass % is exceeded, there is a tendency for the development nature of a fall of sensitivity or a non-exposed area to get worse.

[0213]

A resist composition of this invention is melted in a solvent which dissolves each above-mentioned ingredient, and is applied on a base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate,

Propylene glycol monomethyl ether (PGME), propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), Ethylene carbonate, toluene, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, Ethyl lactate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are preferred — these solvents — it is used, independent or mixing.

[0214]

Also in the above, as a desirable solvent, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, Ethylene carbonate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, N-methyl pyrrolidone, and a tetrahydrofuran can be mentioned.

[0215]

it is preferred to do the 3-25 mass % dissolution of the above-mentioned resin, a photo-oxide generating agent, etc. as total-solids concentration at a solvent — more — desirable — five to 22 mass % — it is seven to 20 mass % still more preferably.

[0216]

Such a resist composition of this invention is applied on a substrate, and forms a thin film. As for thickness of this coat, 0.2-1.2 micrometers is preferred.

As a substrate which can be used, the usual BareSi board, an SOG board, or a substrate that has an inorganic antireflection film of a statement next can be mentioned.

Commercial inorganic matter or an organic antireflection film can be used as occasion demands.

[0217]

As an antireflection film, inorganic film types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chrome oxide, carbon, and alpha-silicon, and an organic layer type which consists of an extinction agent and a polymeric material can use. The former needs equipment of a vacuum evaporator, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation. As an organic antireflection film, for example A condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, What consists of alkalis soluble resin and an extinction agent, a maleic anhydride copolymer given in a U.S. Pat. No. 5294680 item, and a reactant of a diamine type extinction agent, A thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylolmelamine system heat cross linking agent, An acrylic resin type antireflection film which has a carboxylic acid group, an epoxy group, and an extinction group given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of methylolmelamine and a benzophenone series extinction agent given in JP,8-87115,A, a thing which added a low molecule extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A, etc. are mentioned.

DUV30 series by brewer Saisensu-Sha, DUV-40 series, ARC25, AC-2 made from SHIPURE, AC-3, AR19, and AR20 grade can also be used as an organic antireflection film.

[0218]

On a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, the above-mentioned resist liquid (on a substrate which was able to provide the above-mentioned antireflection film as occasion demands), A good resist pattern can be obtained by

exposing through a predetermined mask after spreading with suitable coating methods, such as a spinner and a coating machine, and developing negatives by performing bake. As exposing light, it is light with a wavelength of 150 nm – 250 nm preferably here. Specifically, a KrF excimer laser (248 nm), an ArF excimer laser (193 nm), F₂ excimer laser (157 nm), X-rays, an electron beam, etc. are mentioned.

[0219]

As a developing solution, sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, Inorganic alkali, such as a sodium silicate, metasilicic acid sodium, and an ammonia solution. Primary amines, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as di-n-butylamine, triethylamine, and methyldiethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine. Alkaline aqueous solutions (usually 0.1 to 10 mass %), such as cyclic amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammoniumhydroxide, pyrrole, and PIHERJIN, can be used. Alcohols and a surface-active agent can also be used for the above-mentioned alkaline aqueous solution, carrying out adequate amount addition.

[0220]

[Example]

Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples.

[0221]

As synthetic example (1) – (10), the synthesizing method was changed into the following, the resin which has a repeating unit of resin (1) of illustration was compounded to it, and resin (1-1) – (1-10) was obtained. Measurement of T_g of resin used SSC5020 by SEIKO electronic industry incorporated company.

[0222]

Composition of synthetic example (1) resin (1-1)

2-adamantyl 2-propyl methacrylate, norbornane lactone acrylate, Dihydroxy adamantane methacrylate was taught at a rate of 35/45/20, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-601 -- 1.5-mol% -- in addition, this was dropped at the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent 50g heated at 120 °C over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1-1) which is a separation object about crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 5L of heptane/ethyl acetate =9/1.

There was 35/44 21 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 6200, and the degree of dispersion was 1.69. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-1) was 157 °C.

[0223]

Composition of synthetic example (2) resin (1-2)

2-adamantyl 2-propyl methacrylate, norbornane lactone acrylate, Dihydroxy adamantane methacrylate was taught at a rate of 35/45/20, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate /

propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-601 -- 2-mol% -- in addition, this was dropped at the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent 50g heated at 120 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1-2) which is a separation object about crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 5L of heptane/ethyl acetate =9/1.

There was 35/44 21 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 5100, and the degree of dispersion was 1.58. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-2) was 151 **. [0224]

Composition of synthetic example (3) resin (1-3)

2-adamantyl 2-propyl methacrylate, norbornane lactone acrylate, Dihydroxy adamantane methacrylate was taught at a rate of 35/45/20, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-601 -- 1-mol% -- in addition, this was dropped at the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent 50g heated at 120 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1-3) which is a separation object about crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 5L of heptane/ethyl acetate =9/1.

There was 35/44 21 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 7500, and the degree of dispersion was 1.75. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-3) was 171 **. [0225]

Composition of synthetic example (4) resin (1-4)

2-adamantyl 2-propyl methacrylate, norbornane lactone acrylate, Dihydroxy adamantane methacrylate was taught at a rate of 35/45/20, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-601 -- 3.5-mol% -- in addition, this was dropped at the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent 50g heated at 120 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1-4) which is a separation object about crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 5L of heptane/ethyl acetate =9/1.

There was 34/45 21 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 4400, and the

degree of dispersion was 1.45. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-4) was 145 **. [0226]

Composition of synthetic example (5) resin (1-5)

2-adamantyl 2-propyl methacrylate, norbornane lactone acrylate, Dihydroxy adamantane methacrylate was taught at a rate of 35/45/20, it dissolved in methyl-ethyl-ketone/propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-601 — 9-mol% — in addition, this was dropped at the methyl-ethyl-ketone/propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent 50g heated at 80 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1-5) which is a separation object about crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 5L of heptane/ethyl acetate =9/1. There was 35/44 21 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 6300, and the degree of dispersion was 1.78. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-5) was 159 **.

[0227]

Composition of synthetic example (6) resin (1-6)

2-adamantyl 2-propyl methacrylate, norbornane lactone acrylate, Dihydroxy adamantane methacrylate was taught at a rate of 35/45/20, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / 3-methoxy-1-butanol =7/3 mixed solvent, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-601 — 0.6-mol% — in addition, this was dropped at the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / 3-methoxy-1-butanol =7/3 mixed solvent 50g heated at 130 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1-6) which is a separation object about crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 5L of heptane/ethyl acetate =9/1.

There was 35/44 21 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 7100, and the degree of dispersion was 1.73. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-6) was 167 **.

[0228]

Composition of synthetic example (7) resin (1-7)

2-adamantyl 2-propyl methacrylate, norbornane lactone acrylate, and dihydroxy adamantane methacrylate were taught at a rate of 35/45/20, it dissolved in the THF solvent, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-601 — 9-mol% — in addition, this was dropped at the THF solvent 50g heated at 65 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere.

Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1-7) which is a separation object about crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 5L of heptane/ethyl acetate =9/1.

There was 35/44 21 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 7700, and the

degree of dispersion was 1.95. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-7) was 168 **. [0229]

Composition of synthetic example (8) resin (1-8) (resin for comparison)

2-adamantyl 2-propyl methacrylate, norbornane lactone acrylate, Dihydroxy adamantane methacrylate was taught at a rate of 35/45/20, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-601 -- 8-mol% -- in addition, this was dropped at the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent 50g heated at 80 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1-8) which is a separation object about crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 5L of heptane/ethyl acetate =9/1.

There was 35/44 21 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 8500, and the degree of dispersion was 1.98. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-8) was 183 **. [0230]

Composition of synthetic example (9) resin (1-9) (resin for comparison)

2-adamantyl 2-propyl methacrylate, norbornane lactone acrylate, Dihydroxy adamantane methacrylate was taught at a rate of 35/45/20, it dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =7/3 mixed solvent, and the solution 450g of 22% of solids concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-601 -- 8-mol% -- in addition, this was dropped at the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / propylene-glycol-monomethyl-ether =6/4 mixed solvent 50g heated at 120 ** over 6 hours under a nitrogen atmosphere. Reaction mixture was stirred after the end of dropping for 2 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1-9) which is a separation object about crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 5L of heptane/ethyl acetate =9/1.

There was 34/45 21 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 3200, and the degree of dispersion was 1.49. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-9) was 118 **. [0231]

Composition of synthetic example (10) resin (1-10)

The methanol 200g was added having dissolved in 90 g of methyl ethyl ketone, and stirring 10 g of resin (1-3) compounded in the synthetic example (3), and it stirred for 10 minutes. It settled after the end of stirring for 2 hours, and the decantation of the upper layer was carried out and it was condensed. The condensed solid was dissolved in 90 g of methyl ethyl ketone, and resin (1-10) which is a separation object about the white powder which supplied and deposited in 800 ml of hexane was collected.

There was 36/44 20 polymer composition ratio for which it asked from NMR. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 5900, and the

degree of dispersion was 1.48. The glass transition point temperature of the obtained resin (1-10) was 156 °C.

[0232]

Composition ratio and resin [of a molecular weight] (2) - (10) shown in the following table by the same operation as the above-mentioned synthetic example (1) was compounded.

[0233]

[Table 1]

[0234]

The structure of above-mentioned resin (1) - (10) is shown below.

[0235]

[Formula 76]

[0236]

[Formula 77]

[0237]

Examples 1-18 and the comparative examples 1 and 2

(Preparation and evaluation of a resist composition constituent)

Resin compounded in the above-mentioned synthetic example (loadings are 2g as a total amount),

Photo-oxide generating agent (loadings were shown in Table 2),

Organic base nature compound (4 mg),

Surface-active agent (10 mg)

It blended, and after dissolving in the solvent shown with becoming solid content 14 mass % in Table 2, it filtered by a 0.1-micrometer microfilter and the resist composition of Examples 1-18 and the comparative examples 1 and 2 was prepared. The ratio in the case of two or more use about the solvent in Table 2 is a mass ratio.

[0238]

[Table 2]

[0239]

The sign of each ingredient in Table 2 shows the following.

[Surface-active agent]

W1: Megger fuck F176 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) (fluorine system)

W2: Megger fuck R08 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

(Fluoride and silicone series)

W3: Polysiloxane polymer KP-341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)

W4: Polyoxyethylene nonylphenyl ether

W5: Troysol S-366 (made in Troy Chemical)

[0240]

[Basic compound]

E1: 1, 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene (DBN)

E2: Bis(N, N-2-hydroxyethyl)aniline

E3: Trioctylamine

E4: Triphenylimidazole

E5: Antipyrin

E6: 2,6-diisopropylaniline

[0241]

[Solvent]

S1: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate

S2: Propylene glycol monomethyl ether

S3: Propylene carbonate

S4: Ethyl lactate

S5: Butyl acetate

S6:2 - PUTANON

[0242]

(Valuation method)

(Contact whole pattern)

ARC-29 [85-nm] by introduction and Brewer Science is applied on a silicon wafer using a spin coater, After drying, at the temperature (SB) which applies the resist composition obtained on it and is shown in Table 2 The desiccation during 90 seconds, About 0.4-micrometer positive-type-photoresist film is produced, and it is an ArF excimer laser (the wavelength of 193 nm) to it. It exposed by the ArF stepper by ISI of NA=0.6, heat-treatment after exposure was performed for 90 seconds at the temperature (PEB) shown in Table 2, it rinsed with development and distilled water in the tetramethylammonium hydroxide solution of 2.38 mass %, and the resist pattern profile was obtained. The resist pattern of the obtained silicon wafer was observed with the scanning type microscope, and resist was evaluated as follows.

[0243]

It is surface roughness] at the time of [etching.

Etching is performed for a 150-nm contact whole pattern for 45 seconds or for 60 seconds with $CF_4/O_2=13/6$ plasma, What observes the section of the obtained sample, and the surface by SEM, and produces a pinhole-like defect (the lower layer of the non-processed presumptive region will be etched) x, Although surface roughness was produced, the defect made O the good thing ** and whose surface roughness are small and which does not have modification of a hole in what does not arise, however has modification of a hole.

[0244]

[Contact hole resolution]

Marginal resolution (diameter of a resolvable contact hole (nm)) when the contact whole pattern (180 nm, pitch 540nm) of the mask was exposed with the light exposure reproduced in pattern size of 150 nm was made into contact hole resolution.

[0245]

[Side lobe margin]

4-inch Bare After applying DUV30J by Brewer Science by 160-nm thickness on a Si substrate, each resist

film was applied to about 0.4 micrometer, and it dried for 60 seconds at the temperature (SB) shown in Table 2 with a vacuum absorption type hot plate.

Next, it exposed by the ArF stepper by ISI via the half-tone mask (8% of transmissivity) of a 180-nm contact whole pattern (Hole Duty ratio =1:3). After exposure, at the temperature (PEB) shown in Table 2, heat-treatment for 60 seconds was performed, it rinsed for 30 seconds with pure water after the paddle development for 60 seconds by 2.38 mass %TMAH succeeding, and the picture was acquired by spin drying. Under the present circumstances, it is Eopt about an optimum light exposure in the light exposure which the contact hole (mask) which has a diameter of 180 nm reproduces to 150 nm. It carries out, the minimum light exposure by which side rope light is transferred on a resist board — Elimit ** — giving a definition — those ratios — Elimit /Eopt It was considered as the index of side rope light tolerance.

[0246]

[SCUM]

The contact whole pattern was similarly formed except having used the SiON board as a substrate as a substrate which has an inorganic antireflection film. The pattern was observed by SEM and the existence of SCUM was observed. What is not observed was made into O, respectively and what is observed was made into x.

[0247]

(Line pattern)

the substrate top which applied product ARCmade from Brewer Science-25 (78 nm) as an organic antireflection film on the silicon wafer — resist — spreading — bake was carried out for 90 seconds and 120 ** was painted by 0.30 micrometer of thickness.

In this way, it exposed, loading an ArF excimer laser stepper (ISI ArF exposure machine 9300) with a resolution mask for the obtained wafer, and changing a light exposure. After that, in the clean room, after heating for 90 seconds, negatives were developed for 60 seconds with the tetramethylammonium hydroxide developing solution (2.38 mass %), it rinsed and dried with distilled water, and 120 ** of patterns were obtained.

[0248]

[Sensitivity]

The minimum light exposure reproducing the 130-nm line pattern in a mask was made into sensitivity, and Table 4 was shown as relative sensitivity when sensitivity of Example 1 is set to 1.

[Resolution]

It is shown, the width (nm), i.e., the marginal resolution, of a line pattern resolvable with the minimum light exposure reproducing the 130-nm line pattern of a mask.

[Profile]

The sectional shape of the 120-nm line pattern obtained with the minimum light exposure reproducing the 120-nm line pattern in a mask was observed with the scanning electron microscope.

The thing of rectangular shape was made into O and x showed the thing of taper shape. ** showed the thing of a little tapered shape.

[The failure by a pattern]

Exposure reproducing a 130 nm (a line/space = 1/1) mask pattern

To the quantity E1, it is an exaggerated exposure side, and also the failure by a pattern at the time of changing ≈ 0.4 micrometers of focuses was observed with the scanning electron microscope (SEM), the light exposure which the failure by a pattern generates was set to E2, and $x(E2-E1) 100/E1$ (%) were made into the index of the failure by a pattern. What has a large value shows that the failure by a pattern is good few.

[0249]

[Density dependency]

With the same light exposure as the light exposure reproducing a 130 nm (a line/space = 1/1) mask pattern, the length of the line width of a 130-nm isolated pattern was measured (L1), and rate-of-change $(130-L1) \times 100 / [\text{from } 130 \text{ nm}] 130$ (%) were made into the density dependency index. It is shown that density dependency is small good so that a value is small.

[0250]

These evaluation results are shown in the following table 3.

[0251]

[Table 3]

[0252]

[Table 4]

[0253]

It turns out that the constituent of this invention is excellent in various characteristics so that clearly from the result of Table 3 and 4.

Even if it was [result / of Table 4] resin which has the same repeating unit, when Tg uses resin within the limits which are 120-180 \approx of this invention, they are clearly good ***** or \approx about sensitivity, SCUM, and density dependency.

[0254]

[Effect of the Invention]

By this invention, the resist composition which was excellent in many performances, such as surface roughness, at the time of etching can be provided.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-101642

(P2004-101642A)

(43) 公開日 平成16年4月2日 (2004.4.2)

(51) Int. Cl.⁷G03F 7/039
H01L 21/027

F I

G03F 7/039 G01
H01L 21/30 G02R

テーマコード (参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 81 頁)

(21) 出願番号 特願2002-260191 (P2002-260191)
(22) 出願日 平成14年9月5日 (2002.9.5)(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県足柄市中沼210番地
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平
(74) 代理人 100105474
弁理士 本多 弘徳
(74) 代理人 100108589
弁理士 市川 利光
(74) 代理人 100115107
弁理士 高松 猛
(74) 代理人 100090343
弁理士 栗宇 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】超 L S I や高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに於いて好適に使用することができ、エッチング時の表面荒れが低減されたレジスト組成物、また更には、感度、解像力、プロファイル、パターン倒れ、サイドロブマージン、疎密依存性などの諸特性にも優れたレジスト組成物を提供する。

【解決手段】(A) 水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造を有し、ガラス転移温度が120℃～180℃である、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 溶剤を含有するレジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

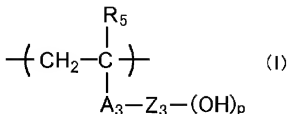
【請求項 1】

(A) 水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造を有し、ガラス転移温度が 120℃～180℃である、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (C) 溶剤を含有するレジスト組成物。

【請求項 2】

樹脂 (A) が、水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造を有する下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【化 1】



一般式 (I) において、R₅ は水素原子又はメチル基を表す。

A₃ は単結合又は 2 価の連結基を表す。

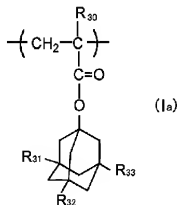
Z₃ は p + 1 価の脂肪族環状炭化水素基を表す。

p は 1 ～ 3 の整数を表す。

【請求項 3】

水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造がヒドロキシアダマンタン構造であり、樹脂 (A) が、下記一般式 (Ia) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 2 に記載のレジスト組成物。

【化 2】



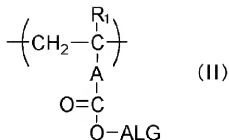
一般式 (Ia) 中、R₃₀ は、水素原子又はメチル基を表す。

R₃₁ ～ R₃₃ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

【請求項 4】

樹脂 (A) が、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のレジスト組成物。

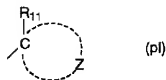
【化 3】



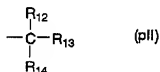
10

一般式 (I I) において、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し、 A は単結合又は連結基を表し、 ALG は下記一般式 (p I) 又は (p I I) のいずれかを表す。

【化 4】



20



式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

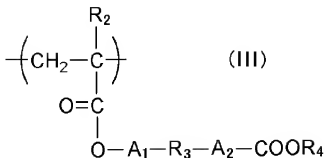
$\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

30

【請求項 5】

樹脂 (A) が、下記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【化 5】



40

式 (I I I) において、

R_2 は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_3 は、炭素数 7 以上の 2 価の脂環式炭化水素基を表す。

R_4 は、酸分解性基を表す。

A_1 及び A_2 は、各々独立に、単結合、アルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エス

50

テル基のいずれか、またはその組み合わせを表す。

【請求項 6】

樹脂 (A) の分子量が 40000 ~ 80000 であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

樹脂 (A) の分散度 (M_w/M_n) が 1.8 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は遠紫外線に感応する半導体素子等の微細加工用レジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、遠紫外線露光用レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超 LSI 等の半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光 (XeCl、KrF、ArF 等) を用いることが検討されるまでになってきている。

この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】

上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに達しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、KrF エキシマレーザーの 248 nm の光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシステレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。

これらは、KrF エキシマレーザーの 248 nm の光を用いる場合には適しているが、ArF エキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的な低吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化等の問題があり、なお改善を要する点が多い。

【0004】

ArF 光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。そのような樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体や水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させた樹脂が挙げられる。

【0005】

特許文献 1 (特開平 9-73173 号) は、高解像性、高感度、優れたドライエッチング耐性を有するレジスト組成物、また、レジストパターンの現像時にクラックの発生やパターンの剥離を低減するパターン形成方法を目的として、低級アルキル基が結合した脂環式炭化水素基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する樹脂の使用を開示している。

【0006】

特許文献 2 (特開平 11-109632 号公報) は、遠紫外線に対して透明性、高感度、基板との密着性、エッチング耐性に優れた放射線感光材料として、ヒドロキシアダマンチル基などの極性基含有脂環式官能基及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる官能基を有する樹脂を含有する材料を記載している。

【0007】

特許文献 3 (特開 2000-338674 号公報) は、側鎖にヒドロキシアダマンタン構造を有する繰返し単位と脂環構造を有する酸分解性基を有する繰返し単位を含有する樹脂を含有するレジスト組成物を記載している。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

特許文献 4（特開平 8-259626 号）は、ArF エキシマー光に対し高い透明性、耐ドライエッチング耐性、感度、解像度に優れたレジスト組成物として、側鎖に、有橋環式炭化水素を介し、末端にカルボキシル基または酸分解性基で保護したカルボキシル基を有する繰り返し単位を含有する樹脂を含有するレジスト組成物を記載している。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、これら従来のレジスト材料を用いても、エッチング時の表面荒れの問題があった。また、感度、解像力、プロファイル、パターン倒れ、サイドロープマージン、疎密依存性などの諸特性の改良も望まれていた。

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】

特開平 9-73173 号公報

【特許文献 2】

特開平 11-109632 号公報

【特許文献 3】

特開 2000-338674 号公報

【特許文献 4】

特開平 8-259626 号公報

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、超 LSI や高容量マイクロチップの製造等の超マイクロソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに於いて好適に使用することができ、エッチング時の表面荒れが低減されたレジスト組成物、また更には、感度、解像力、プロファイル、パターン倒れ、サイドロープマージン、疎密依存性などの諸特性にも優れたレジスト組成物を提供することである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、下記の構成によって、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 1 3 】

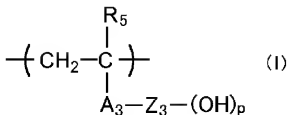
（１）（Ａ）水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造を有し、ガラス転移温度が 120℃～180℃である、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、（Ｃ）溶剤を含有するレジスト組成物。

【 0 0 1 4 】

（２）樹脂（Ａ）が、水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造を有する下記一般式（１）で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする上記（１）に記載のレジスト組成物。

【 0 0 1 5 】

【化 6】



【 0 0 1 6 】

一般式（１）において、R₅ は水素原子又はメチル基を表す。

10

20

30

40

50

A₃ は単結合又は2価の連結基を表す。

Z₃ は p + 1 価の脂肪族環状炭化水素基を表す。

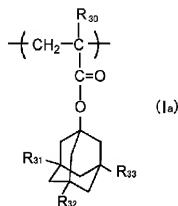
p は 1 ~ 3 の整数を表す。

【0017】

(3) 水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造がヒドロキシアダマンタン構造であり、樹脂(A)が、下記一般式(1a)で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする上記(2)に記載のレジスト組成物。

【0018】

【化7】



10

20

【0019】

一般式(1a)中、R₃₀は、水素原子又はメチル基を表す。

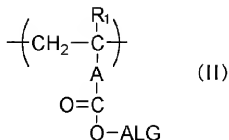
R₃₁ ~ R₃₃は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但至少なくとも一つは水酸基を表す。

【0020】

(4) 樹脂(A)が、下記一般式(11)で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする上記(1) ~ (3)のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0021】

【化8】



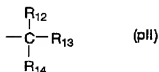
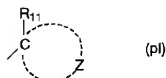
40

【0022】

一般式(11)において、R₁は水素原子又はメチル基を表し、Aは単結合又は連結基を表し、ALGは下記一般式(p1)又は(p11)のいずれかを表す。

【0023】

【化9】



10

【0024】

式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

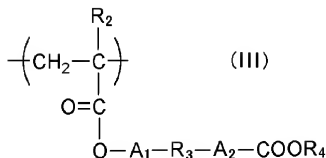
$R_{12} \sim R_{14}$ は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

【0025】

(5) 樹脂 (A) が、下記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含有することを 20
特徴とする上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0026】

【化10】



30

【0027】

式 (III) において、

R_2 は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_3 は、炭素数 7 以上の 2 価の脂環式炭化水素基を表す。

R_4 は、酸分解性基を表す。

A_1 及び A_2 は、各々独立に、単結合、アルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基のいずれか、またはその組み合わせを表す。 40

【0028】

(6) 樹脂 (A) の分子量が 4000 ～ 8000 であることを特徴とする上記 (1) ～ (5) のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0029】

(7) 樹脂 (A) の分散度 (M_w/M_n) が 1.8 以下であることを特徴とする上記 (1) ～ (6) のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0030】

更に、以下に好ましい態様の構成を挙げる。

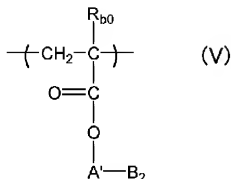
(8) 樹脂が脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする上記 (1) ～ (7) のいずれかに記載のレジスト組成物。 50

【 0 0 3 1 】

(9) 樹脂が下記一般式 (V) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする上記 (8) に記載のレジスト組成物。

【 0 0 3 2 】

【 化 1 1 】



10

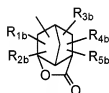
【 0 0 3 3 】

一般式 (V) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。 A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。

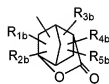
B_2 は、一般式 (V-1) ~ (V-4) のうちのいずれかで示される基を表す。

【 0 0 3 4 】

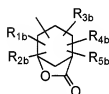
【 化 1 2 】



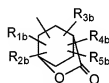
(V-1)



(V-2)



(V-3)



(V-4)

30

【 0 0 3 5 】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $\text{R}_{1b} \sim \text{R}_{5b}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $\text{R}_{1b} \sim \text{R}_{5b}$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【 0 0 3 6 】

(10) 式 (V) において B_2 が式 (V-1) 又は (V-2) で表される基であることを特徴とする上記 (9) に記載のレジスト組成物。

【 0 0 3 7 】

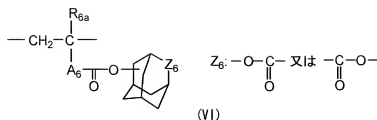
(11) 樹脂 (A) が下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする上記 (8) に記載のレジスト組成物。

【 0 0 3 8 】

40

50

【化 13】



10

【0039】

一般式(VI)において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、アルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0040】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

【0041】

〔1〕樹脂(A)

本発明において使用する樹脂(A)は、水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造を有し、ガラス転移温度が $120^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ である、酸の作用により分解し、アルカリ現象液に対する溶解速度が増大する樹脂(酸分解性樹脂)である。

20

【0042】

樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)は、 $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $140 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $145 \sim 165^{\circ}\text{C}$ である。

樹脂(A)のTgは、走査カロリメトリー(Differential Scanning Calorimeter)により測定することができる。

【0043】

Tgの制御は、繰返し単位の選定(例えばアクリル単位或いはメタクリル単位の選択、脂環構造の種類、脂環構造のポリマー主鎖からの距離等)及びその共重合比、さらに樹脂の分子量の大小により可能である。Tgを上げる方法としては、メタクリル単位を選択し、脂環構造として一般に橋かけ構造を有する脂環基を選択し、脂環構造のポリマー主鎖からの距離を小さくし、更にそのような構造の繰返し単位の共重合比を上げ、分子量を上げるという方法がある。

30

【0044】

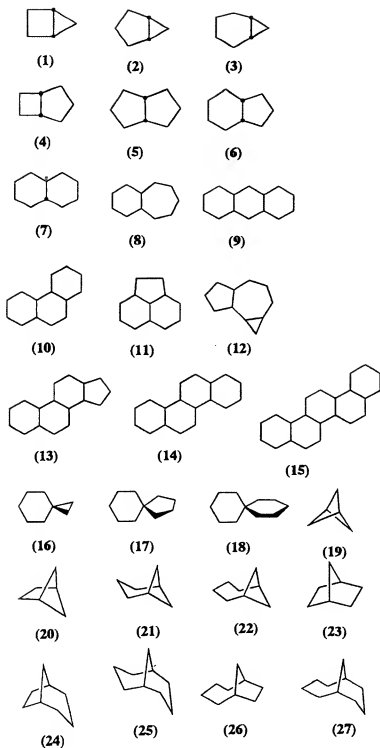
樹脂(A)が有する脂肪族環状炭化水素基(脂環基)は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は $6 \sim 30$ 個が好ましく、特に炭素数 $7 \sim 25$ 個が好ましい。ここで、炭素数は、環を構成する炭素原子の数である。これらの脂環基は水酸基以外に置換基を有していてもよい。

40

以下に、脂環基の脂環部分の構造例を示す。

【0045】

【化 14】



10

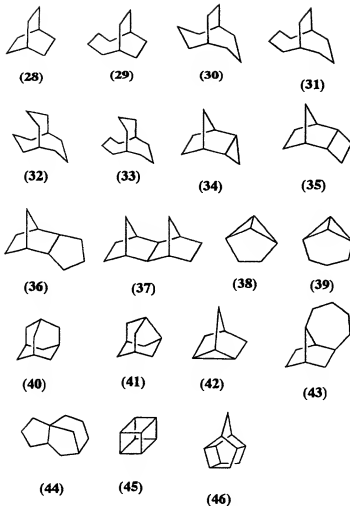
20

30

40

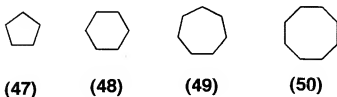
【 0 0 4 6 】

【 化 1 5 】



【 0 0 4 7 】

【 化 1 6 】



【 0 0 4 8 】

上記脂環部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基である。

【 0 0 4 9 】

脂環基が有していてもよい水酸基以外の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル

10

20

30

40

50

ル基よりなる群から選択された置換基を表す。

置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0050】

脂環基が有する水酸基は、脂環自体、及び、脂環が有する置換基部分のいずれで置換していてもよい。

脂環基が有する水酸基の数は、好ましくは1又は2、より好ましくは2である。

【0051】

本発明の樹脂は、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂（酸分解性樹脂）であり、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性となる基（酸分解性基）を有するが、酸分解性基は、樹脂が含有するいずれの繰り返し単位に有していてもよい。

酸分解性基としては、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基で示される基を挙げることができる。更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。

ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 $-A^0$ 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す。

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基、環状アルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 、及び $R^{04} \sim R^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は単結合もしくは置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar$ は単環もしくは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。

【0052】

ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、 t -ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3～30個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、プテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。環状のアルキル基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。アラルキル基としては、炭素数7～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。

【0053】

また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・ n -ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・ t -ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・プテニルオキシ基等のアルケ

10

20

30

40

50

ニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0054】

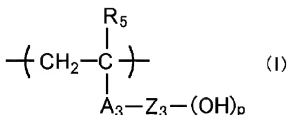
露光用の光源として A r f エキシマレーザーを使用する場合には、酸の作用により分解する基として、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される基を用いることが好ましい。ここで、 R_0 としては、 t -ブチル基、 t -アミル基等の 3 級アルキル基、イソボニル基、1-エトキシエチル基、1-プロトキシエチル基、1-イソプロトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキシル基、3-オキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。X₁ は、酸素原子、硫黄原子を表すが、好ましくは酸素原子である。

【0055】

樹脂(A)は、水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造を有する繰り返し単位として、下記一般式(I)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0056】

【化17】



20

【0057】

一般式(I)において、R₅は水素原子又はメチル基を表す。

A₃は単結合又は2価の連結基を表す。

Z₃はp+1価の脂肪族環状炭化水素基を表す。

pは1~3の整数を表す。

即ち、 $-Z_3-(OH)_p$ は、脂肪族環状炭化水素基に水酸基がp個置換した基を表す。

30

【0058】

A₃の連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。上記Aにおけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、R_b、R_cは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。

40

置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~4)を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1~10の整数を表す。

【0059】

Z₃の脂肪族環状炭化水素基(脂環基)は、前述した脂肪族環状炭化水素基(脂環基)と同様である。

p個の水酸基は、Z₃の脂環自体、及び、脂環が有する置換基部分のいずれで置換していてもよい。

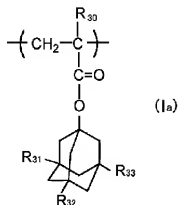
50

【 0 0 6 0 】

尚、一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位として、下記一般式（Ⅰa）で表される繰り返し単位が、ラインパターン形成における、解像力、プロファイルの点で好ましい。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 8 】



10

【 0 0 6 2 】

一般式（Ⅰa）中、 R_{30} は、水素原子又はメチル基を表す。

20

$R_{31} \sim R_{33}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はアルキル基を表し、但し少なくとも一つは水酸基を表す。

【 0 0 6 3 】

また、一般式（Ⅰa）で表される繰り返し単位において、 $R_{31} \sim R_{33}$ のうちの二つが水酸基であることが更に好ましい。

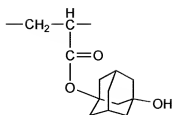
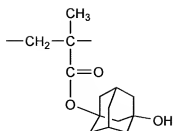
【 0 0 6 4 】

以下に一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

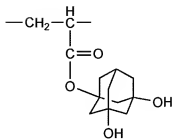
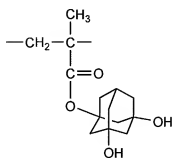
【 0 0 6 5 】

【 化 1 9 】

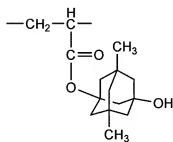
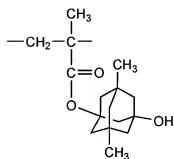
30



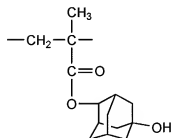
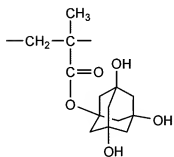
10



20



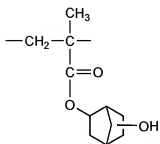
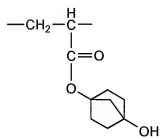
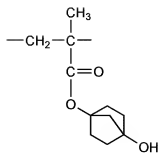
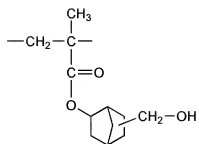
30



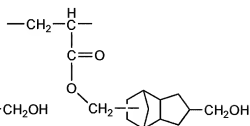
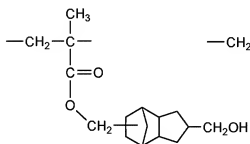
【 0 0 6 6 】

【 化 2 0 】

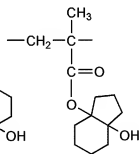
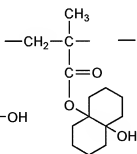
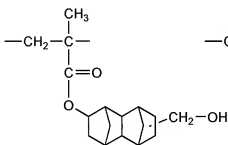
40



10



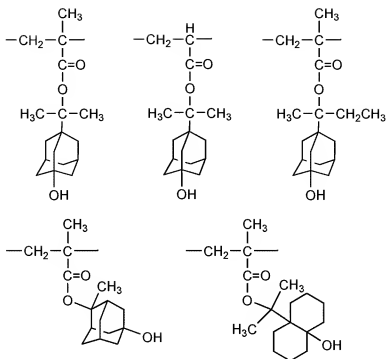
20



30

【 0 0 6 7 】

【 化 2 1 】



10

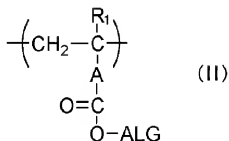
20

【 0 0 6 8 】

また、樹脂（Ａ）は、コンタクトホールパターンの形成における解像力、サイドロープマージンの点で、式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【 0 0 6 9 】

【 化 2 2 】



30

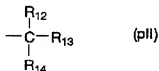
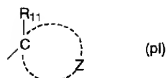
【 0 0 7 0 】

一般式（ⅠⅠ）において、 R_1 は水素原子又はメチル基を表し、 A は単結合又は連結基を表し、 ALG は下記一般式（ p Ⅰ）又は（ p ⅠⅠ）のいずれかを表す。

【 0 0 7 1 】

【 化 2 3 】

40



10

【0072】

式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{14}$ は、各々独立に、炭素数 1～4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

【0073】

A の 2 価の連結基としては、一般式 (I) における A_3 と同様のものを挙げることで可
、好ましい基についても同様である。

20

【0074】

一般式 (pI) ～ (pII) において、 $R_{12} \sim R_{14}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数 1～4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることで可
きる。

30

【0075】

Z が炭素原子とともに形成する脂環式炭化水素基及び $R_{12} \sim R_{14}$ としての脂環式炭化水素基は、前述した樹脂 (A) が有する水酸基を有する脂環式炭化水素基の説明における脂環式炭化水素基を挙げることで可
る。

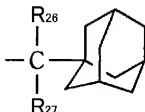
【0076】

尚、走査型電子顕微鏡で観察時のパターンサイズの変動が少ない点 (SEM 耐性) から、一般式 (II) において、A が単結合であり、ALG が下記で表される基である繰り返し単位が特に好ましい。

【0077】

40

【化24】



50

【 0 0 7 8 】

R_{2 6} 及び R_{2 7} は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。

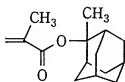
【 0 0 7 9 】

以下、一般式 (1 1) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

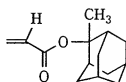
【 0 0 8 0 】

【 化 2 5 】

1

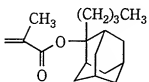


2

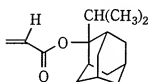


10

3

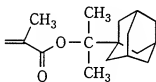


4

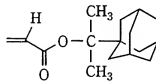


20

5

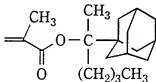


6

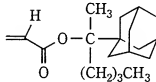


30

7



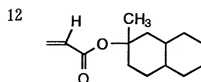
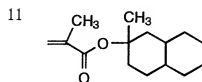
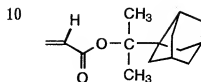
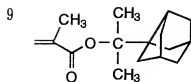
8



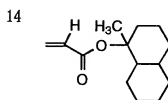
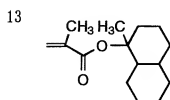
【 0 0 8 1 】

【 化 2 6 】

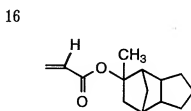
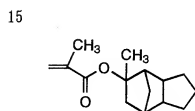
40



10



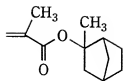
20



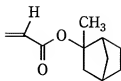
30

【 0 0 8 2 】
【 化 2 7 】

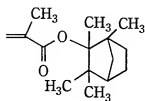
17



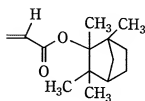
18



19

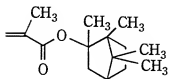


20

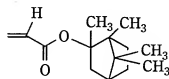


10

21

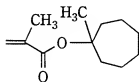


22

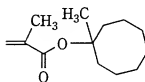


20

23



24

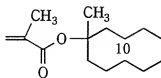


30

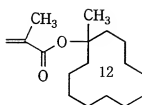
【 0 0 8 3 】

【 化 2 8 】

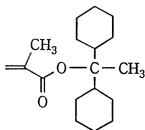
25



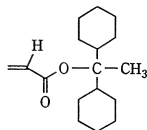
26



27

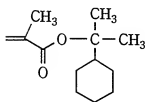


28

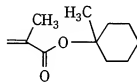


10

29



30

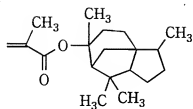


20

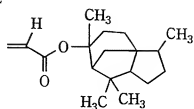
【 0 0 8 4 】

【 化 2 9 】

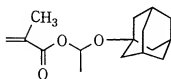
31



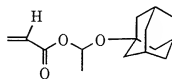
32



33

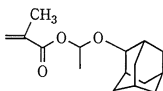


34

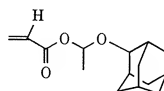


10

35



36

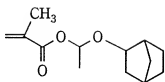


20

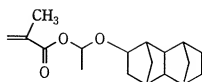
【 0 0 8 5 】

【 化 3 0 】

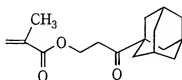
37



38

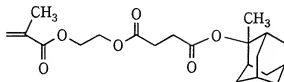


39



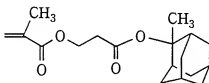
10

40



20

41



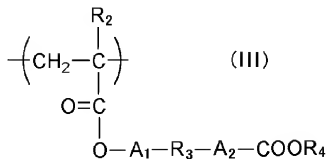
30

【 0 0 8 6 】

また、樹脂（Ａ）は、エッチング表面荒れを更に軽減する点から、一般式（ⅠⅠⅠ）で表される酸分解性基含有繰り返し単位を含有することが好ましい。

【 0 0 8 7 】

【 化 3 1 】



40

【 0 0 8 8 】

式（ⅠⅠⅠ）において、

R₂ は、水素原子又はアルキル基を表す。

50

R₃ は、炭素数 7 以上の 2 価の脂肪族環状炭化水素基を表す。

R₄ は、酸分解性基を表す。

A₁ 及び A₂ は、各々独立に、単結合、アルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基のいずれか、または、これらの組み合わせを表す。

【0089】

R₂ としてのアルキル基は、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基を挙げることができる。

【0090】

R₃ としての脂肪族環状炭化水素基（脂環基）は、脂環構成炭素数が 7 以上であり、好ましくは 7～30、より好ましくは 7～25、特に好ましくは 7～18 である。モノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等、単環でも多環でもよい。これらの脂環基は置換基を有していてもよい。

R₃ としての炭素数 7 以上の脂環基については、前述の脂肪族環状炭化水素基として挙げたものにおける環を構成する炭素数が 7 以上のものを挙げることができる。例えば、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘプタン基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基等に対応する 2 価の基を挙げることができる。

R₃ としての脂環基が有してもよい置換基についても、前述の脂肪族環状炭化水素基におけるものと同様である。

【0091】

R₄ の酸分解性基は、上述した $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基等を挙げることができる。

【0092】

A₁ 及び A₂ としてのアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

$$- [C(R_b)(R_c)]_r -$$

式中、R_b、R_c は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～4）を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。r は 1～10 の整数を表す。

【0093】

以下に、式(111)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0094】

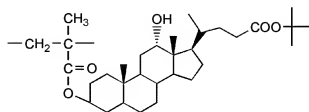
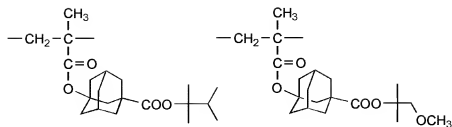
【化32】

10

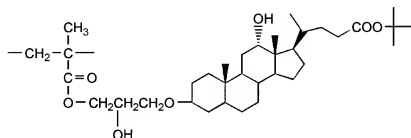
20

30

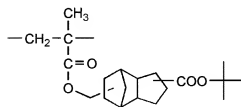
40



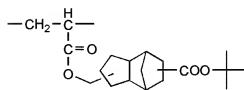
10



20



30



【0096】

また、樹脂（Ａ）は、パターン倒れを防止する点から、脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

40

脂環ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、例えば、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン、又はアダマンタンラクトンを有する繰り返し単位を挙げることができる。これらの中で、ノルボルナンラクトン又はアダマンタンラクトンを有する繰り返し単位が好ましく、ノルボルナンラクトンを有する繰り返し単位がより特に好ましい。

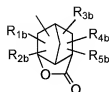
【0097】

例えば、シクロヘキサンラクトンを有する繰り返し単位としては、下記一般式（Ｖ－１）及び（Ｖ－２）で表される基を有する繰り返し単位、ノルボルナンラクトンを有する繰り返し単位としては下記一般式（Ｖ－３）及び（Ｖ－４）で表される基を有する繰り返し単位、アダマンタンラクトンを有する繰り返し単位としては、下記一般式（Ｖ）で表される基を有する繰り返し単位を挙げることができる。

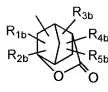
50

【 0 0 9 8 】

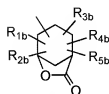
【 化 3 4 】



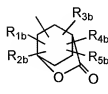
(V-1)



(V-2)



(V-3)



(V-4)

10

【 0 0 9 9 】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

20

【 0 1 0 0 】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

30

【 0 1 0 1 】

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 8 個のものが好ましい。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが好ましい。

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の 3 ~ 8 員環が挙げられる。

なお、一般式 (V-1) ~ (V-4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

40

【 0 1 0 2 】

また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

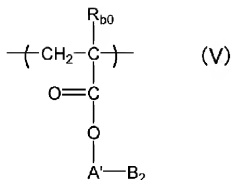
【 0 1 0 3 】

一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰返し単位としては、下記一般式 (V) で表される繰返し単位等を挙げることができる。

50

【0104】

【化35】



10

【0105】

一般式(V)中、 $\text{R}_{\text{b}0}$ は、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。 $\text{R}_{\text{b}0}$ としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-4)における $\text{R}_{1\text{b}}$ としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

$\text{R}_{\text{b}0}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子を挙げることができる。 $\text{R}_{\text{b}0}$ は水素原子が好ましい。

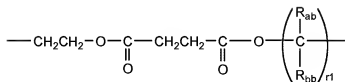
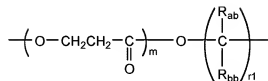
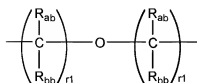
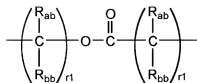
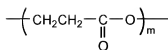
20

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

B_2 は、一般式(V-1)～(V-4)のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0106】

【化36】



10

20

【0107】

上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

$r1$ は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 m は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0108】

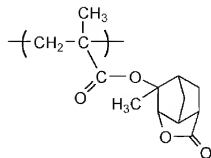
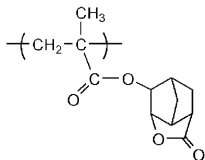
以下に、一般式(V)で表される繰返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0109】

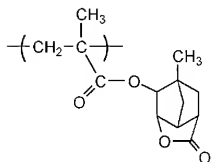
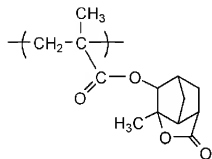
【化37】

30

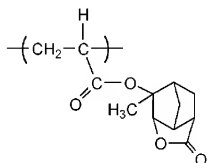
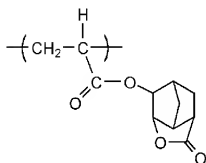
40



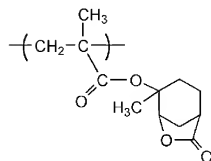
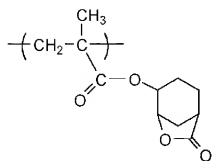
10



20



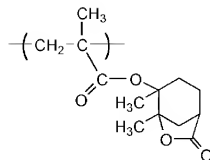
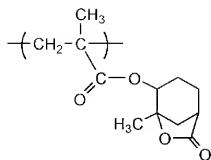
30



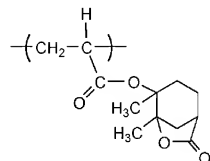
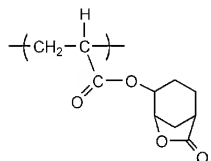
40

【 0 1 1 0 】

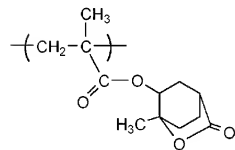
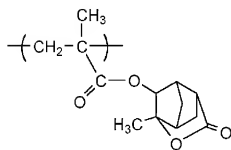
【 化 3 8 】



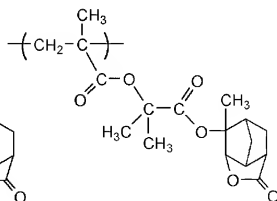
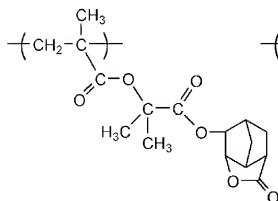
10



20



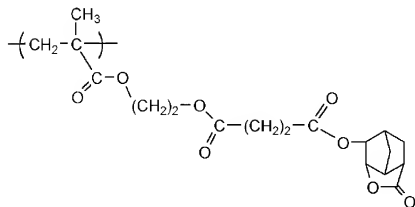
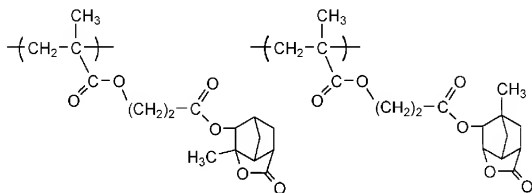
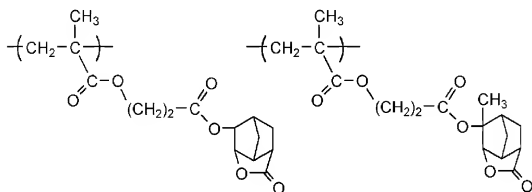
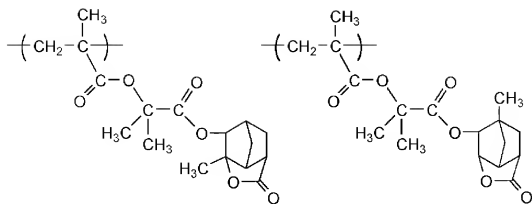
30



40

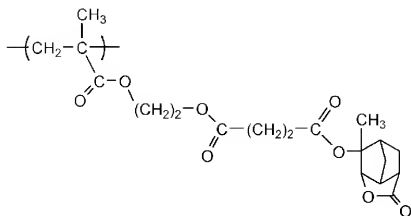
【 0 1 1 1 】

【 化 3 9 】

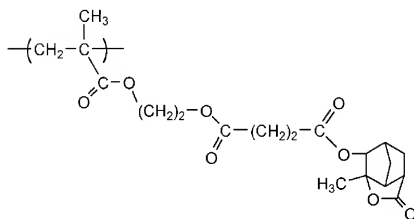


【 0 1 1 2 】

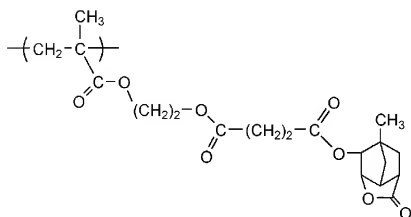
【 化 4 0 】



10



20

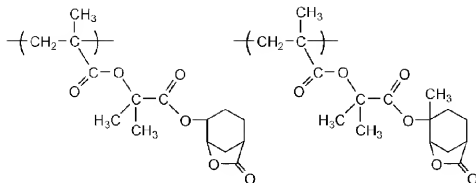


30

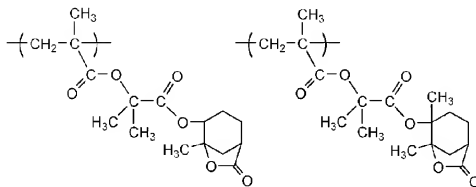
【 0 1 1 3 】

【 化 4 1 】

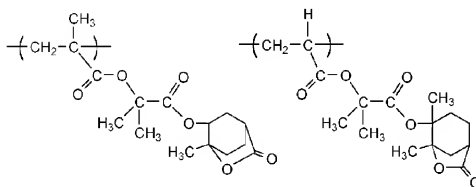
40



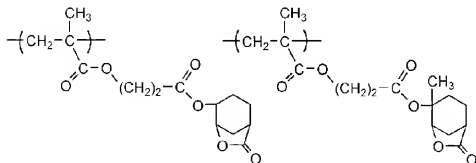
10



20



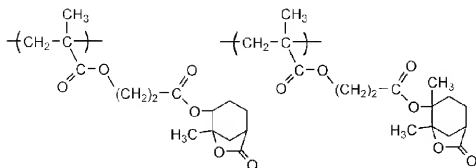
30



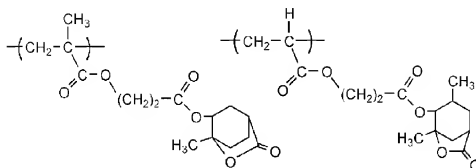
40

【 0 1 1 4 】

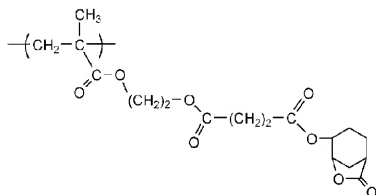
【 化 4 2 】



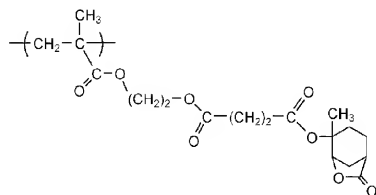
10



20



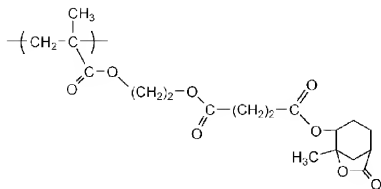
30



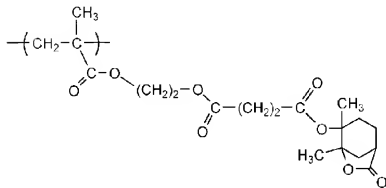
40

【 0 1 1 5 】

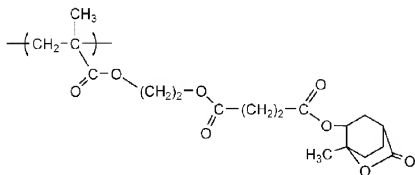
【 化 4 3 】



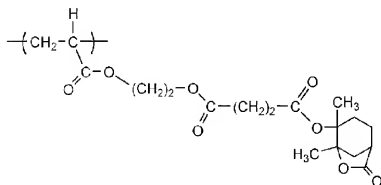
10



20



30



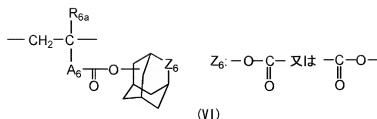
40

【 0 1 1 6 】

アダマンタンラクトンを有する繰り返し単位としては、下記一般式（V I）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 1 1 7 】

【 化 4 4 】



【0118】

一般式 (VI) において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～4）、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0119】

一般式 (VI) において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げるすることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げるすることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げるすることができる。 r は1～10の整数である。

【0120】

一般式 (VI) において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0121】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数1～5）、アシル基（例えば、ホルミル基、ベンゾイル基）、アシロキシ基（例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基）、アルキル基（好ましくは炭素数1～4）、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホンシルスルファモイル基（ $-CONHSO_2CH_3$ 等）が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）等で置換されていてもよい。

【0122】

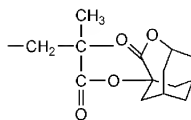
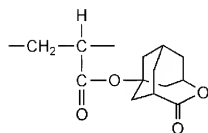
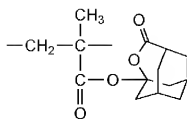
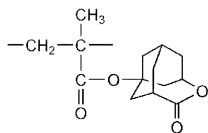
一般式 (VI) において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0123】

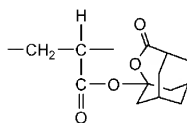
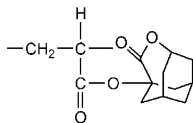
以下に、一般式 (VI) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0124】

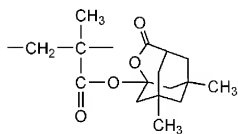
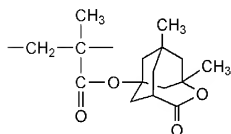
【化45】



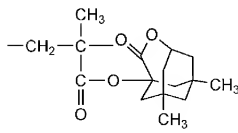
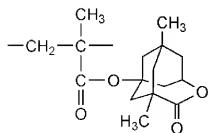
10



20



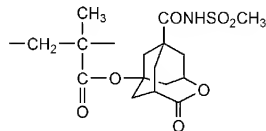
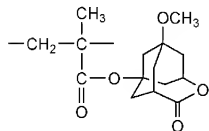
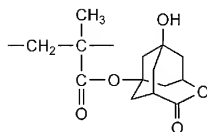
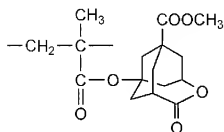
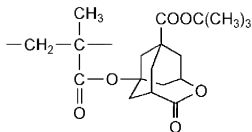
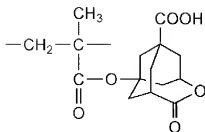
30



40

【 0 1 2 5 】

【 化 4 6 】

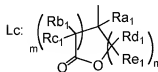
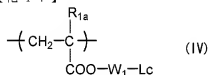


【 0 1 2 6 】

樹脂 (A) は、更に下記一般式 (I V) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【 0 1 2 7 】

【 化 4 7 】



【 0 1 2 8 】

一般式 (I V) 中、R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W₁ は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{a1}、R_{b1}、R_{c1}、R_{d1}、R_{e1} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。m、n は各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

【 0 1 2 9 】

R_{a1}～R_{e1} の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基

10

20

30

40

50

、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

【0130】

一般式(IV)において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

—[C(Rf)(Rg)] r_1 —

上記式中、Rf、Rgは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げるができる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げるができる。

r_1 は1～10の整数である。

【0131】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げるができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0132】

以下、一般式(IV)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

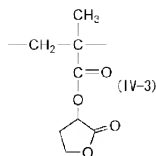
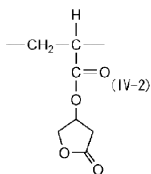
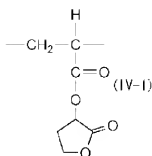
【0133】

【化48】

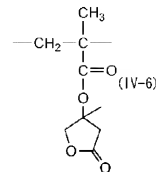
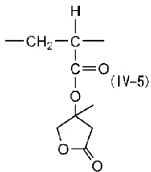
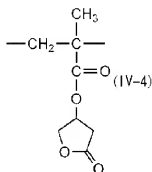
10

20

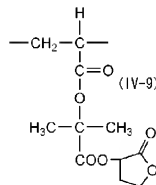
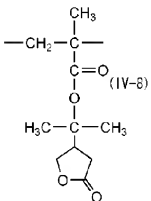
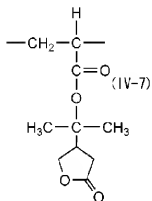
30



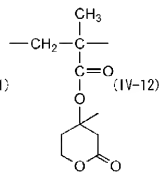
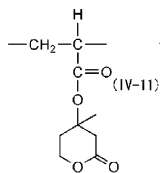
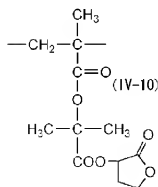
10



20



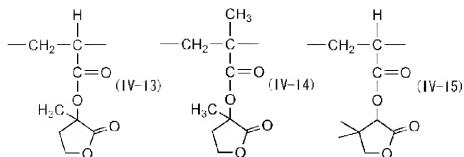
30



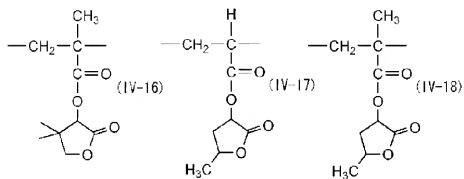
40

【 0 1 3 4 】

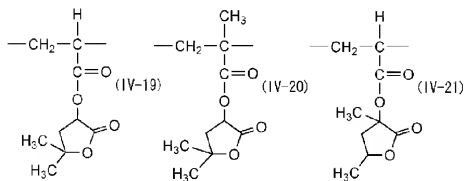
【 化 4 9 】



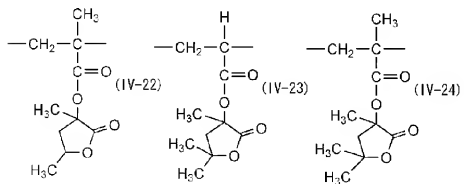
10



20



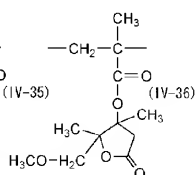
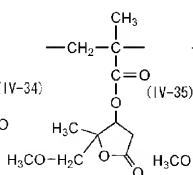
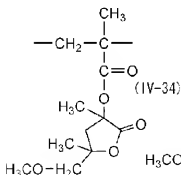
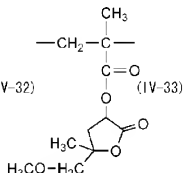
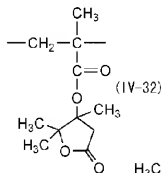
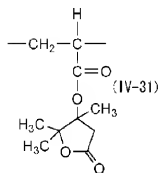
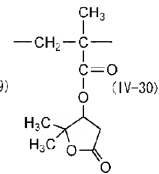
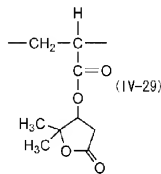
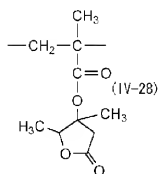
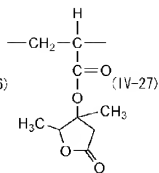
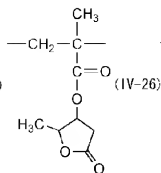
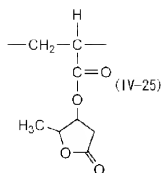
30



40

【 0 1 3 5 】

【 化 5 0 】



【 0 1 3 6 】

上記一般式 (I V) の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から (I V-17) ~ (I V-36) が好ましい。

【 0 1 3 7 】

樹脂は、上記の繰返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰返し単位を含有することができる。

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

50

このような繰り返し単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0139】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- ϵ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0140】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0141】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ϵ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0142】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、 ϵ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチル

10

20

30

40

50

ルメタクリルアミド等。

【0143】

アリル化合物：

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等。

【0144】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0145】

ビニルエステル類：

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。イタコン酸ジアルキル類；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0146】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0147】

その他にも、上記種々の繰返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0148】

樹脂において、各繰返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0149】

本発明の樹脂（A）において、水酸基が脂肪族環状炭化水素基に置換した部分構造を有する繰返し単位、又は、一般式（I）で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中、5～45モル％が好ましく、より好ましくは10～40モル％、更に好ましくは15～35モル％である。

樹脂（A）において、酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中、20～70モル％が好ましく、より好ましくは24～65モル％、更に好ましくは28～60モル％である。

樹脂（A）において、一般式（II）で表される繰返し単位の含有率は、全繰返し単位中、24～55モル％が好ましく、より好ましくは26～50モル％、更に好ましくは28～45モル％である。

樹脂（A）において、一般式（III）で表される繰返し単位の含有率は、全繰返し単位中、20～70モル％が好ましく、より好ましくは25～65モル％、更に好ましくは30～60モル％である。

【0150】

樹脂（A）において、脂環ラクトン構造を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単

10

20

30

40

50

位中 5 ～ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 10 ～ 55 モル %、更に好ましくは 15 ～ 50 モル % である。

樹脂 (A) において、一般式 (V) で表される側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 5 ～ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 10 ～ 50 モル %、更に好ましくは 15 ～ 45 モル % である。

樹脂 (A) において、一般式 (VI) で表される側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 5 ～ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 10 ～ 50 モル %、更に好ましくは 15 ～ 45 モル % である。

樹脂 (A) において、一般式 (IV) で表される側鎖にラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 5 ～ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 10 ～ 50 モル %、更に好ましくは 15 ～ 45 モル % である。

本発明の組成物が A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から、樹脂は芳香族基を有しないことが好ましい。

【0151】

本発明に用いる樹脂は、常法に従って、ラジカル重合により合成することができる。尚、分散度が小さい樹脂を合成する方法としては、リビングラジカル重合法などを挙げること

も可能である。
一般的合成方法としては、モノマー種を、一括あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。

【0152】

重合において、好ましい溶媒として、例えば、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル溶媒、乳酸エチルなどの乳酸アルキル溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフラン等の環状エーテル溶媒、γ-ブチロラクトン等のラクトン溶媒、プロピレンカーボネート等のカーボネート溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアルキルエーテルエステル溶媒、アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル溶媒を挙げることができる。溶媒種は単独でもしくは混合溶媒として使用することができる。

【0153】

反応温度は、好ましくは 80℃ ～ 170℃、より好ましくは 90℃ ～ 150℃、更に好ましくは 100℃ ～ 130℃ である。反応温度が高すぎると、モノマーの分解や、逆に反応コンバージョンが低下する等効率的でない。また、反応温度は分子量に影響を及ぼすため、目標温度 ± 3℃ で管理することが好ましく、更には目標温度 ± 1℃ で管理することが好ましい。

反応濃度に関しては、2.2 質量 % 以下であり、好ましくは 2.0 質量 % 以下、更に好ましくは 1.5 質量 % 以下である。

【0154】

重合法としては滴下重合法が好適である。滴下重合法とは反応液を初期張り込み側（初期張り込み溶液）と滴下側（滴下溶液）に分け、滴下溶液を初期張り込み溶液に滴下しながら加える方法である。これに対する方法は最初に反応溶液を一括で反応装置に仕込み、開始剤を加える一括重合法である。滴下重合法の中でも、反応モノマー種を滴下溶液側により多く仕込む方が望ましい。また、ラジカル開始剤も滴下溶液側に添加しておく方法が望ましい。もちろん、モノマー種とラジカル開始剤は別の溶液としてもかまわない。

滴下時間も長い方が好適である。好ましくは 3 時間以上であり、好ましくは 4 時間以上、更に好ましくは 6 時間以上である。但し、長すぎる場合作業上効率的でない。

【0155】

10

20

30

40

50

次に精製段階での狭分散度化は反応液を貧溶媒に投入する、あるいは貧溶媒を反応液に添加する晶析段階で行う方法、反応液を他の良溶媒に置換した溶液あるいは晶析後の粉体、ウェットケーキを良溶媒に溶解した溶液を貧溶媒に投入する、あるいは貧溶媒をこの溶液に添加する分別再沈で行う方法等が挙げられる。良溶媒は上記反応溶媒が挙げられる。貧溶媒としては、蒸留水や、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素溶媒を挙げることができる。

【0156】

本発明に係る樹脂(A)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、3,000~30,000が好ましく、より好ましくは4,500~15,000、特に好ましくは4,000~8,000である。このような分子量範囲は、感度向上及びス

10

カム防止の点で好ましい。また、重量平均分子量が3,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく。

【0157】

また、本発明に係る樹脂の分散度(Mw/Mn)としては、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.3~1.8、特に好ましくは1.5~1.8である。

【0158】

本発明に係る全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99質量%が好ましく、より好ましくは50~99.99質量%である。

【0159】

〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

20

【0160】

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

30

【0161】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレンニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、オニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0162】

さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

40

【0163】

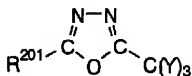
上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される他の光酸発生剤について以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体。

50

【0164】

【化51】



(PAG1)

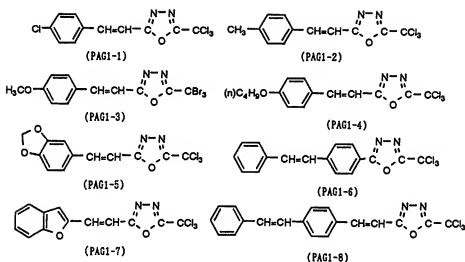
【0165】

式中、 R^{201} は、置換もしくは未置換のアリール基又はアルケニル基を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0166】

【化52】

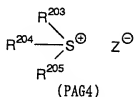


【0167】

(2) 下記一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0168】

【化53】



(PAG4)

【0169】

ここで、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0170】

Z^- は、対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の

10

20

30

40

50

縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸 アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0171】

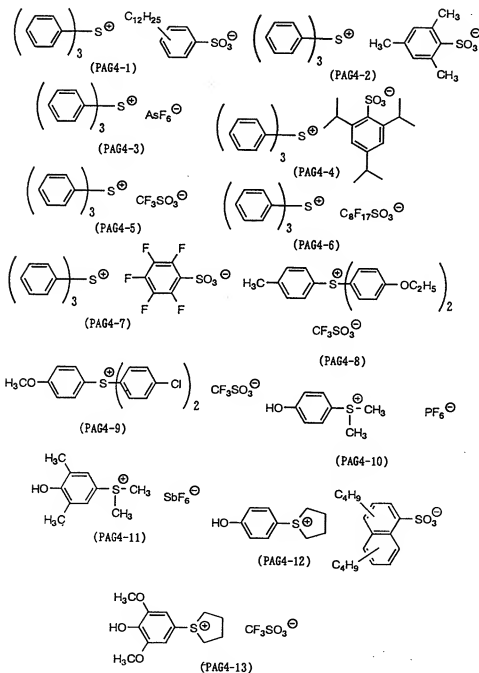
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つは、それぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0172】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0173】

【化54】



【0174】

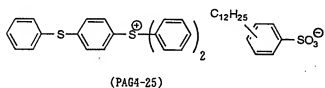
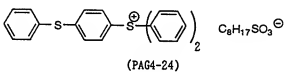
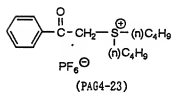
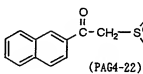
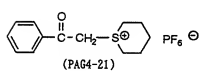
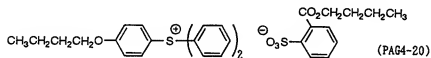
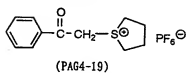
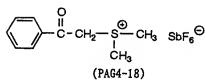
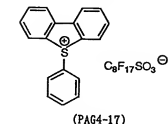
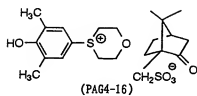
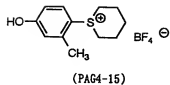
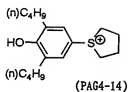
【化55】

10

20

30

40



【 0 1 7 5 】

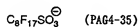
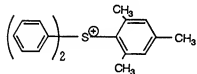
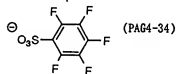
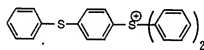
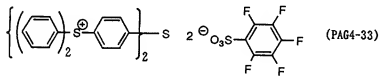
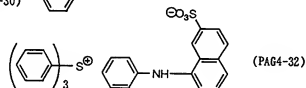
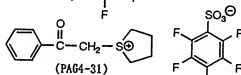
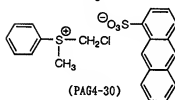
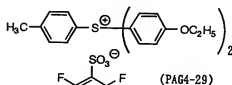
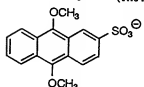
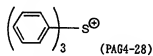
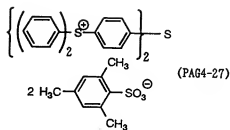
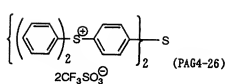
【 化 5 6 】

10

20

30

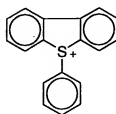
40



【 0 1 7 6 】

【 化 5 7 】

PAG4-37



10

20

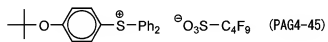
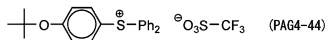
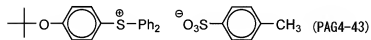
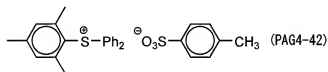
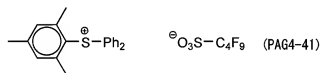
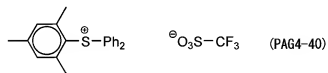
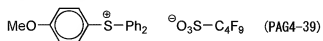
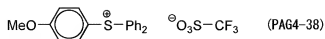
30

40

50

【 0 1 7 7 】

【 化 5 8 】



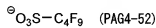
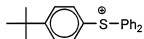
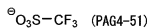
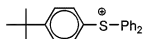
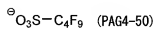
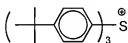
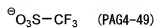
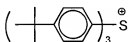
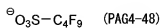
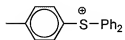
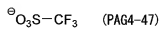
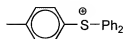
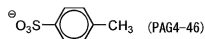
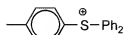
【 0 1 7 8 】

【 化 5 9 】

10

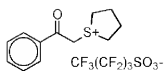
20

30

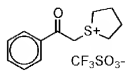


【 0 1 7 9 】

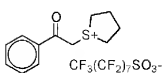
【 化 6 0 】



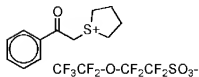
(PAG 4-53)



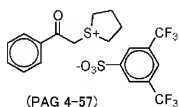
(PAG 4-54)



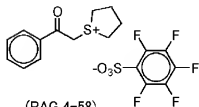
(PAG 4-55)



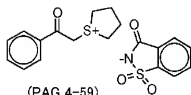
(PAG 4-56)



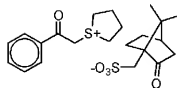
(PAG 4-57)



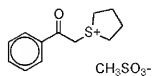
(PAG 4-58)



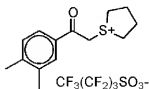
(PAG 4-59)



(PAG 4-60)



(PAG 4-61)



(PAG 4-62)

【 0 1 8 0 】

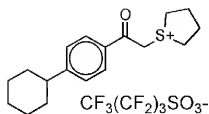
【 化 6 1 】

10

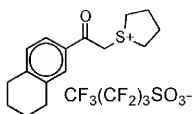
20

30

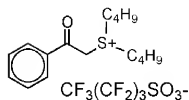
40



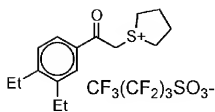
(PAG 4-63)



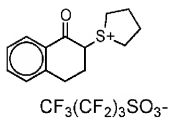
(PAG 4-64)



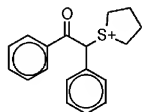
(PAG 4-65)



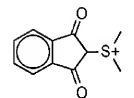
(PAG 4-66)



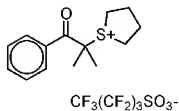
(PAG 4-67)



(PAG 4-68)



(PAG 4-69)



(PAG 4-70)

【 0 1 8 1 】

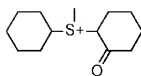
【 化 6 2 】

10

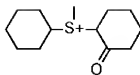
20

30

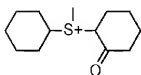
40



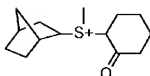
CF_3SO_3^-
(PAG 4-71)



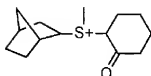
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-72)



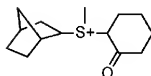
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-73)



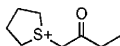
CF_3SO_3^-
(PAG 4-74)



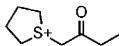
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-75)



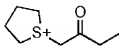
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-76)



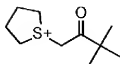
CF_3SO_3^-
(PAG 4-77)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-78)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-79)



CF_3SO_3^-
(PAG 4-80)

10

20

30

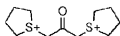
40



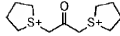
(PAG 4-81)



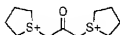
(PAG 4-82)



(PAG 4-83)



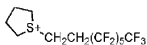
(PAG 4-84)



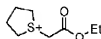
(PAG 4-85)



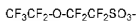
(PAG 4-86)



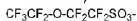
(PAG 4-88)



(PAG 4-87)



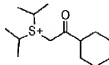
(PAG 4-89)



(PAG 4-90)



(PAG 4-91)



(PAG 4-92)

【 0 1 8 3 】

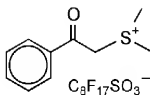
【 化 6 4 】

10

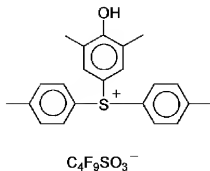
20

30

40



(PAG4-93)

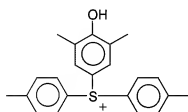


(PAG4-94)

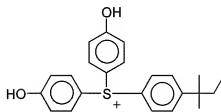
10

【0184】

【化65】



(PAG4-95)



(PAG4-96)

20

30

【0185】

上記において、Phはフェニル基を表す。

一般式(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

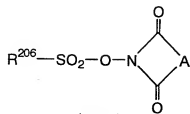
【0186】

(3) 一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0187】

【化66】

40



(PAG6)

【0188】

式中、 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは

50

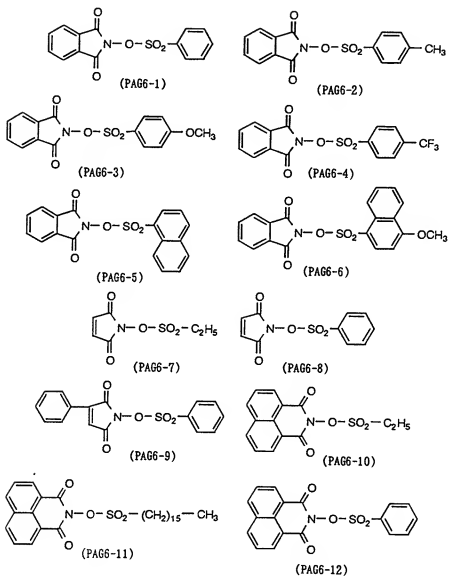
は未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【 0 1 8 9 】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 9 0 】

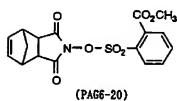
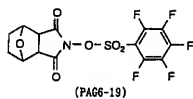
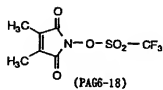
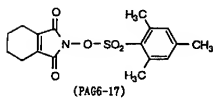
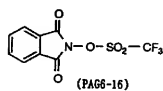
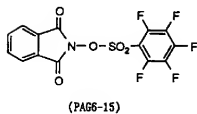
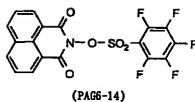
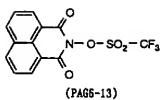
【 化 6 7 】



【 0 1 9 1 】

【 化 6 8 】

40



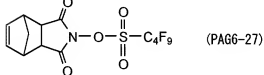
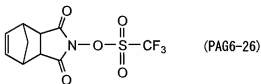
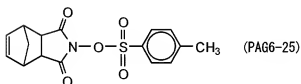
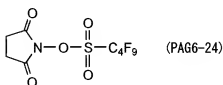
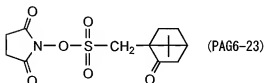
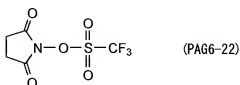
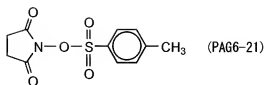
【 0 1 9 2 】

【 化 6 9 】

10

20

30



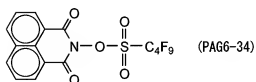
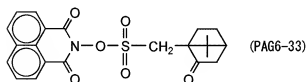
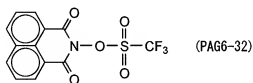
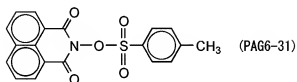
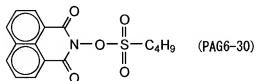
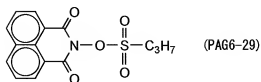
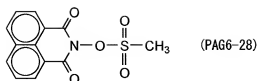
【 0 1 9 3 】

【 化 7 0 】

10

20

30

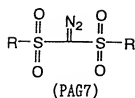


【 0 1 9 4 】

(4) 下記一般式 (P A G 7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【 0 1 9 5 】

【 化 7 1 】



【 0 1 9 6 】

ここで R は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を

10

20

30

40

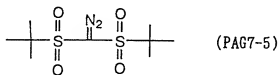
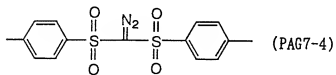
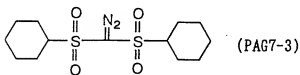
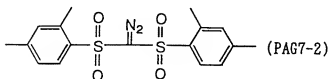
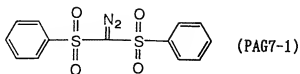
50

表す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0197】

【化72】



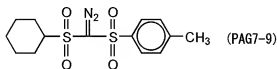
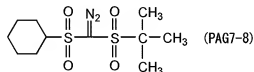
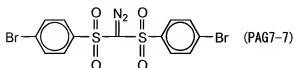
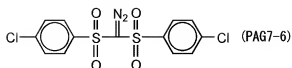
【0198】

【化73】

10

20

30



【0199】

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～30質量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20質量%、更に好ましくは0.5～10質量%の範囲で使用される。

光酸発生剤の添加量が、0.001質量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が30質量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にバーク）マージンが狭くなる傾向がある。

【0200】

〔3〕その他の添加剤

本発明のレジスト組成物には、必要に応じて更に界面活性剤、有機塩基性化合物、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0201】

（C）界面活性剤

本発明のレジスト組成物は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のレジスト組成物が上記界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ化学工業（株）

製)、サーフロン S-382、SC101、102、103、104、105、106 (旭硝子(株)製)、トロイゾル S-366 (トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0202】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることができる。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレン)とオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレン)とオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472 (大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_6F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

【0203】

界面活性剤の使用量は、レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0204】

尚、上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

【0205】

(D)有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましく、例えば下記(A)～(E)で表される構造が挙げられる。

【0206】

【化74】



10

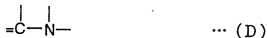
【0207】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシルアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

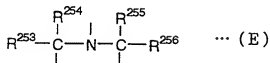
【0208】

【化75】

20



30



【0209】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピベラジン、置換もしくは未置換ピベリジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。

好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基

40

50

、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0210】

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザピシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザピシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザピシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報〔0005〕に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0211】

特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザピシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザピシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザピシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロリル類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピラジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザピシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザピシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザピシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0212】

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせ用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、本発明のレジスト組成物の全組成物の固形分に對し、通常、0. 001~1. 0質量%、好ましくは0. 01~5質量%である。0. 001質量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、1. 0質量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0213】

本発明のレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、エチレンカーボネート、トルエン、酢酸エチル、酢酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶

剤を単独あるいは混合して使用する。

【0214】

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0215】

上記樹脂、光酸発生剤等を、溶剤に全固形分濃度として、3～25質量%溶解することが好ましく、より好ましくは5～22質量%、更に好ましくは7～20質量%である。

【0216】

本発明のこのようなレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2～1.2 μm が好ましい。

使用することができる基板としては、通常のBare Si基板、SOG基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。

また、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0217】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0218】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザ（248nm）、ArFエキシマレーザ（193nm）、F₂エキシマレーザ（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0219】

現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液（通常0.1～10質量%）を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加し

10

20

30

40

50

て使用することもできる。

【0220】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0221】

下記に例示の樹脂(1)の繰り返し単位を有する樹脂を、合成例(1)～(10)として合成方法を変え合成し、樹脂(1-1)～(1-10)を得た。樹脂のT_gの測定は、セイコー電子工業株式会社製SSC5020を使用した。

【0222】

合成例(1) 樹脂(1-1)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを35/45/20の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて120℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉末を濾取目的物である樹脂(1-1)を回収した。

NMRから求めたポリマー組成比は35/44/21あった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は6200、分散度は1.69であった。得られた樹脂(1-1)のガラス転移点温度は157℃であった。

【0223】

合成例(2) 樹脂(1-2)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを35/45/20の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて120℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉末を濾取目的物である樹脂(1-2)を回収した。

NMRから求めたポリマー組成比は35/44/21あった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は5100、分散度は1.58であった。得られた樹脂(1-2)のガラス転移点温度は151℃であった。

【0224】

合成例(3) 樹脂(1-3)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを35/45/20の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて120℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉末を濾取目的物である樹脂(1-3)を回収した。

NMRから求めたポリマー組成比は35/44/21あった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7500、分散度は1.75であった。得

10

20

30

40

50

られた樹脂(1-3)のガラス転移点温度は171℃であった。

【0225】

合成例(4)樹脂(1-4)の合成

2-アダムンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを35/45/20の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を3.5mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて120℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉末を濾取目的物である樹脂(1-4)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は34/45/21であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は4400、分散度は1.45であった。得られた樹脂(1-4)のガラス転移点温度は145℃であった。

10

【0226】

合成例(5)樹脂(1-5)の合成

2-アダムンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを35/45/20の割合で仕込み、メチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を9mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて80℃に加熱したメチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉末を濾取目的物である樹脂(1-5)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は35/44/21であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は6300、分散度は1.78であった。得られた樹脂(1-5)のガラス転移点温度は159℃であった。

20

【0227】

合成例(6)樹脂(1-6)の合成

2-アダムンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを35/45/20の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール=7/3混合溶媒に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を0.6mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて130℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール=7/3混合溶媒50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉末を濾取目的物である樹脂(1-6)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は35/44/21であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7100、分散度は1.73であった。得られた樹脂(1-6)のガラス転移点温度は167℃であった。

30

40

【0228】

合成例(7)樹脂(1-7)の合成

2-アダムンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを35/45/20の割合で仕込み、THF溶媒に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を9mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて65℃に加熱したTHF溶媒50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉末を濾

50

取目的物である樹脂(1-7)を回収した。

NMRから求めたポリマー組成比は $3.5/4.4/2.1$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7700、分散度は1.95であった。得られた樹脂(1-7)のガラス転移点温度は168℃であった。

【0229】

合成例(8)樹脂(1-8)の合成(比較用樹脂)

2-アダムンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダムantanメタクリレートを $3.5/4.5/2.0$ の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を8mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取目的物である樹脂(1-8)を回収した。

NMRから求めたポリマー組成比は $3.5/4.4/2.1$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8500、分散度は1.98であった。得られた樹脂(1-8)のガラス転移点温度は183℃であった。

【0230】

合成例(9)樹脂(1-9)の合成(比較用樹脂)

2-アダムンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダムantanメタクリレートを $3.5/4.5/2.0$ の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=7/3混合溶媒に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を8mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて120℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=6/4混合溶媒50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘプタン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取目的物である樹脂(1-9)を回収した。

NMRから求めたポリマー組成比は $3.4/4.5/2.1$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は3200、分散度は1.49であった。得られた樹脂(1-9)のガラス転移点温度は118℃であった。

【0231】

合成例(10)樹脂(1-10)の合成

合成例(3)で合成した樹脂(1-3)10gをメチルエチルケトン90gに溶解し、攪拌しながらメタノール200gを加え、10分間攪拌した。攪拌終了後2時間静置し、上層をデカンテーションし、濃縮した。濃縮した固体をメチルエチルケトン90gに溶解し、ヘキサン800mlに投入、析出した白色粉体を濾取目的物である樹脂(1-10)を回収した。

NMRから求めたポリマー組成比は $3.6/4.4/2.0$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は5900、分散度は1.48であった。得られた樹脂(1-10)のガラス転移点温度は156℃であった。

【0232】

上記合成例(1)と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂(2)～(10)を合成した。

【0233】

【表1】

10

20

30

40

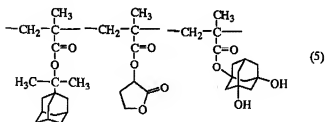
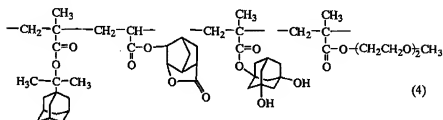
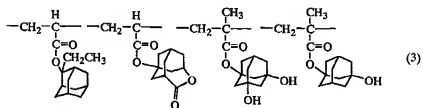
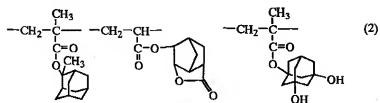
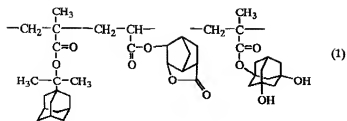
| 樹脂 | 酸分解単位 (mol%) | ラクトン単位 (mol%) | OH置換脂 環構造単位 (mol%) | その他繰 返し単位 (mol%) | 分子 量 | 分散 度 | T _g (°C) |
|----|-----------------|------------------|--------------------------|------------------------|---------|---------|------------------------|
| 2 | 39 | 40 | 21 | | 6800 | 1.71 | 168 |
| 3 | 34 | 31 | 15/20 | | 5900 | 1.64 | 160 |
| 4 | 32 | 47 | 18 | 3 | 7900 | 1.76 | 145 |
| 5 | 44 | 34 | 22 | | 7200 | 1.68 | 134 |
| 6 | 45 | 39 | 16 | | 7100 | 1.64 | 171 |
| 7 | 42 | 41 | 17 | | 6700 | 1.62 | 164 |
| 8 | 45 | 41 | 14 | | 6600 | 1.71 | 148 |
| 9 | 43 | 25 | 18 | 14 | 7700 | 1.79 | 129 |
| 10 | 31 | 49 | 16 | 4 | 7900 | 1.69 | 142 |

【0234】

また、以下に上記樹脂(1)～(10)の構造を示す。

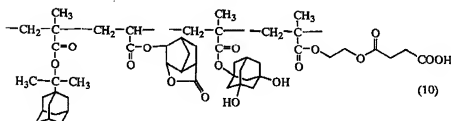
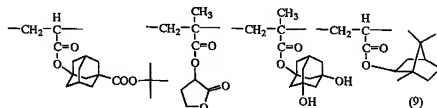
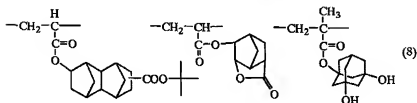
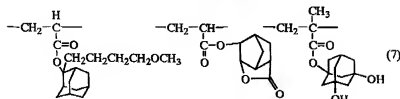
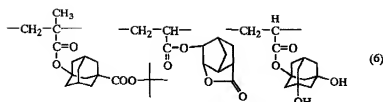
【0235】

【化76】



【 0 2 3 6 】

【 化 7 7 】



【0237】

実施例1～18及び比較例1及び2

(レジスト組成物組成物の調製と評価)

上記配合例で合成した樹脂(配合量は総量として2g)、

光酸発生剤(配合量は表2に示した)、

有機塩基性化合物(4mg)、

界面活性剤(10mg)

を配合し、固形分14質量%となるように表2に示す溶剤に溶解した後、0.1μmのミクロフィルターで濾過し、実施例1～18と比較例1及び2のレジスト組成物を調製した。尚、表2における溶剤について複数使用の際の比は質量比である。

【0238】

【表2】

10

20

30

40

表 2

| | 樹脂 2 g | 光硬化剤 | 塩基性 化合物 4 mg | 界面 活性剤 10mg | 溶 剤 | SB/PB (°C) |
|----------|-----------|----------------------|--------------------|-------------------|------------------|---------------|
| 実施例 1 | 1-1 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 2 | 1-2 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 3 | 1-3 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 4 | 1-4 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 5 | 1-5 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 6 | 1-6 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 7 | 1-7 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 8 | 1-10 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 9 | 2 | PAG4-52/4-51=25/15mg | 1 | 1 | S1/S2/S3=60/38/2 | 130/130 |
| 10 | 3 | PAG4-47/4-6=15/28mg | 3 | 2 | S1/S2=60/40 | 115/115 |
| 11 | 4 | PAG4-48/4-70=28/25mg | 4 | 3 | S4/S5=60/40 | 115/115 |
| 12 | 5 | PAG4-52/4-81=42/5mg | 5 | 4 | S2/S6=40/60 | 115/115 |
| 13 | 6 | PAG4-39/4-94=43/3mg | 6 | 5 | S1/S2=60/40 | 130/130 |
| 14 | 7 | PAG4-48/4-65=30/12mg | 6 | 1 | S1/S2=60/40 | 130/130 |
| 15 | 8 | PAG4-52/4-96=40/2mg | 2 | 1 | S1/S2=60/40 | 130/130 |
| 16 | 9 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 1 | 2 | S1/S2=60/40 | 130/130 |
| 17 | 10 | PAG4-48=42mg | 3 | 5 | S1/S2=60/40 | 115/115 |
| 18 | 1-1 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 比較例 1 | 1-8 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |
| 2 | 1-9 | PAG4-48/4-65=24/36mg | 2 | 5 | S1/S2=65/35 | 115/115 |

【0239】

表 2 における各成分の記号は以下を示す。

〔界面活性剤〕

W1：メガファック F176（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）

W2：メガファック R08（大日本インキ化学工業（株）製）

（フッ素及びシリコン系）

W3：ポリシロキサンポリマー KP-341（信越化学工業（株）製）

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W5：トロイゾル S-366（トロイケミカル（株）製）

【0240】

〔塩基性化合物〕

E1：1，5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕-5-ノネン（DBN）

E2：ビス（N，N-2-ヒドロキシエチル）アニリン

E3：トリオクチルアミン

E4：トリフェニルイミダゾール

E5：アンチピリン

E6：2，6-ジイソプロピルアニリン

【0241】

〔溶剤〕

S1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

10

20

30

40

50

S 2 : プロビレングリコールモノメチルエーテル
 S 3 : プロビレンカーボネート
 S 4 : 乳酸エチル
 S 5 : 酢酸ブチル
 S 6 : 2-ヘプタノン

【0242】

(評価方法)

(コンタクトホールパターン)

初めに、Brewer Science 社製 ARC-29 をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に 85nm 塗布、乾燥した後、その上に得られたレジスト組成物を塗布し、表 2 に示す温度 (SB) で 90 秒間乾燥、約 0.4 μm のポジ型フォトリソレジスト膜を作製し、それに ArF エキシマレーザ (波長 193nm、NA=0.6 の I S I 社製 ArF ステッパー) で露光し、露光後の加熱処理を表 2 に示す温度 (PEB) で 90 秒間行い、2.38 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。

【0243】

(エッチング時表面荒れ)

150nm のコンタクトホールパターンを $CF_4/O_2 = 13/6$ プラズマで 45 秒間又は 60 秒間エッチングを行い、得られたサンプルの断面、及び表面を SEM で観察し、ピンホール状の欠陥 (非加工予定部位の下層がエッチングされてしまう) を生じるものを ×、表面荒れは生じたが欠陥は生じず、但し、ホールの変形があるものを △、表面荒れが小さく、ホールの変形のない良好なものを ○ とした。

【0244】

(コンタクトホール解像力)

マスクのコンタクトホールパターン (180nm、ピッチ 540nm) を 150nm のパターンサイズに再現する露光量で露光したときの限界解像力 (解像できるコンタクトホールの直径 (nm)) をコンタクトホール解像力とした。

【0245】

(サイドロープマージン)

4 インチの Bare Si 基板上に Brewer Science 社製 DUV30J を 160nm の膜厚で塗布した後、各レジスト膜を約 0.4 μm に塗布し、真空吸着式ホットプレートで、表 2 に示す温度 (SB) で 60 秒間乾燥した。次に、180nm コンタクトホールパターン (Hole Duty 比 = 1 : 3) のハーフトーンマスク (透過率 8%) を介して I S I 社製 ArF ステッパーにより露光した。露光後、表 2 に示す温度 (PEB) で、60 秒間の加熱処理を行い、引き続き 2.38 質量% TMAH で 60 秒間のパドル現像後、純水で 30 秒間水洗しスピン乾燥により画像を得た。この際、180nm の直径を有するコンタクトホール (マスク) が 150nm に再現する露光量を最適露光量を E_{opt} とし、更にサイドロープ光がレジスト基板上に転写される最低露光量を E_{limit} と定義し、それらの比 E_{limit}/E_{opt} をサイドロープ光耐性の指標とした。

【0246】

(スカム)

基板として、無機反射防止膜を有する基板として SiON 基板を使用した以外は同様にしコンタクトホールパターンを形成した。パターンを SEM で観察し、スカムの有無を観察した。それぞれ、観察されないものを ○、観察されるものを × とした。

【0247】

(ラインパターン)

シリコンウエハー上に有機反射防止膜として Brewer Science 製 ARC-25 (78nm) を塗布した基板上にレジストを塗布、120℃、90 秒バークして 0.3

0 μm の膜厚で塗設した。

こうして得られたウエハーを A r F エキシマレーザーステッパ（I S I 社 A r F 露光機 9 3 0 0）に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で 1 2 0 $^{\circ}\text{C}$ 、9 0 秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液（2.38 質量%）で 6 0 秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。

【0 2 4 8】

〔感度〕

マスクにおける 1 3 0 n m のラインパターンを再現する最小露光量を感度とし、表 4 においては、実施例 1 の感度を 1 としたときの相対感度として示した。

〔解像力〕

マスクの 1 3 0 n m のラインパターンを再現する最小露光量により解像できるラインパターンの幅（n m）、即ち、限界解像力を示す。

〔プロファイル〕

マスクにおける 1 2 0 n m のラインパターンを再現する最小露光量により得られた 1 2 0 n m ラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

矩形形状のものを○とし、テーパ形状のものを×で示した。ややテーパ状のものを△で示した。

〔パターン倒れ〕

1 3 0 n m（ライン／スペース＝1／1）のマスクパターンを再現する露光量 E 1 に対して、オーバー露光側で、更にフォーカスを $\pm 0.4 \mu\text{m}$ 変化させた際の、パターン倒れを走査型電子顕微鏡（S E M）にて観察し、パターン倒れが発生する露光量を E 2 とし、 $(E 2 - E 1) \times 100 / E 1$ （%）をパターン倒れの指標とした。値の大きいものがパターン倒れが少なく良好であることを示す。

【0 2 4 9】

〔疎密依存性〕

1 3 0 n m（ライン／スペース＝1／1）のマスクパターンを再現する露光量と同じ露光量で、1 3 0 n m の孤立パターンの線幅を測長（L 1）し、1 3 0 n m からの変動率 $(130 - L 1) \times 100 / 130$ （%）を疎密依存性の指標とした。値が小さいほど疎密依存性が小さく良好であることを示す。

【0 2 5 0】

これらの評価結果を下記表 3 に示す。

【0 2 5 1】

【表 3】

10

20

30

表 3

| | エッチング 表面荒れ 45 秒 / 60 秒 | 解像力 nm | プロファイル | コンタクト 解像力 | サイド・ロ・ブ マージン | パターン 倒れ (%) |
|-------|------------------------------|-----------|--------|--------------|-----------------|-------------------|
| 実施例 1 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 2 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 3 | ○ / × | 115 | ○ | 132.5 | 1.67 | 9 |
| 4 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 5 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 6 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 7 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 8 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 9 | ○ / △ | 117.5 | ○ | 132.5 | 1.65 | 8 |
| 10 | ○ / △ | 120 | ○ | 135 | 1.6 | 8 |
| 11 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 12 | ○ / △ | 117.5 | ○ | 132.5 | 1.65 | 6 |
| 13 | ○ / ○ | 120 | ○ | 137.5 | 1.55 | 8 |
| 14 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 15 | ○ / ○ | 120 | ○ | 137.5 | 1.5 | 8 |
| 16 | ○ / ○ | 120 | ○ | 137.5 | 1.55 | 8 |
| 17 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.68 | 10 |
| 18 | ○ / △ | 115 | ○ | 130 | 1.7 | 10 |
| 比較例 1 | × / × | 122.5 | ○ | 140 | 1.4 | 5 |
| 2 | △ / × | 130 | △ | 147.5 | 1.23 | 4 |

10

20

30

【 0 2 5 2 】

【 表 4 】

表 4

| | 感度 | スカム | 疎密依存性 (%) |
|-------|-----|-----|--------------|
| 実施例 1 | 1.0 | ○ | 70 |
| 2 | 1.0 | ○ | 72 |
| 3 | 1.0 | ○ | 65 |
| 4 | 1.0 | ○ | 75 |
| 5 | 1.0 | ○ | 60 |
| 6 | 1.0 | ○ | 66 |
| 7 | 1.0 | ○ | 48 |
| 8 | 1.0 | ○ | 75 |
| 比較例 1 | 1.3 | × | 38 |

10

【 0 2 5 3 】

表 3 及び表 4 の結果から明らかなように、本発明の組成物は、諸特性に優れていることがわかる。

尚、表 4 の結果から、同一繰り返し単位を有する樹脂であっても、T g が本発明の 1 2 0 ~ 1 8 0 ℃ の範囲内の樹脂を使用した場合、感度、スカム、疎密依存性について、明らかに良好であることわかる。

【 0 2 5 4 】

【 発明の効果 】

本発明により、エッチング時表面荒れ等諸性能に優れたレジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA09 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00

BE10 BG00 CB14 CB41 CB45 CB55 CB56 CB60 CC03 FA17